



Bruno Miguel Teixeira Martins **Aplicação e ensaio de filmes finos de diamante em vedantes mecânicos**



**Bruno Miguel Teixeira
Martins**

**Aplicação e ensaio de filmes finos de diamante em
vedantes mecânicos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação científica do Doutor Victor Neto, Professor Auxiliar Convidado do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

O júri

Presidente

Prof. Doutor João Paulo Davim Tavares da Silva

professor associado c/ agregação do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Rui Ramos Ferreira e Silva

professor associado do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Victor Fernando Santos Neto

professor auxiliar convidado do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Começo por agradecer ao meu orientador o Doutor Victor Neto que sempre disponibilizou a sua ajuda, sugestões e métodos importantes para a realização desta dissertação.

Aos meus pais, avós e demais familiares que tiveram um papel imprescindível, Sem eles esta etapa nunca teria sido possível de concretizar.

À minha namorada pelo suporte, apoio e incentivo prestados sempre que necessário.

Aos meus amigos, alguns deles essenciais na realização deste trabalho, pela amizade, ajudas prestadas e discussões saudáveis que tornaram possível levar este trabalho a bom porto.

Ao Engenheiro José Augusto Santos, peça fundamental na conclusão da presente dissertação, por ter fornecido vários materiais, equipamentos e conhecimentos imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Ao Doutor Nuno Ferreira pela ajuda prestada na análise das superfícies dos vedantes, que permitiram tirar conclusões sobre a utilização de diamante nestes dispositivos.

À Engenheira Susana Pinto pelo auxílio na realização dos tratamentos superficiais dos vedantes com agentes químicos.

Por fim à Universidade de Aveiro e ao Departamento de Engenharia Mecânica pela forma como me receberam e as condições que me proporcionaram na minha formação.

Palavras-chave

Vedantes Mecânicos, Diamante, HFCVD, Multicamada, Adesão, WC-Co, Pré-tratamentos Superficiais, Ensaios de Desgaste

Resumo

O objetivo principal do presente trabalho consistiu na deposição de filmes de diamante sobre vedantes mecânicos e os seus ensaios numa bomba de água.

Um vedante mecânico promove a ligação entre sistemas ou mecanismos, prevenindo a fuga de fluídos para o exterior. Estes, apesar de serem constituídos por materiais com boas propriedades, devido às condições exigentes do seu ambiente de trabalho, estão sujeitos ao desgaste da sua superfície podendo levar à sua incapacidade, provocando perdas de produção para troca dos empanques ou manutenção dos equipamentos. O diamante, devido às suas ótimas propriedades, como a elevada dureza e o baixo coeficiente de atrito, prefigurou-se como um material de revestimento para este tipo de dispositivos, facultando uma elevada resistência ao desgaste e diminuição do coeficiente de atrito, características que promovem melhorias no seu desempenho e tempo de vida. A deposição deste material com relativa simplicidade e baixo custo, tornou-se possível graças ao desenvolvimento de técnicas de Deposição a partir da Fase de Vapor (CVD) que permitiram o crescimento de diamante na forma de filmes finos (com propriedades similares ao diamante natural).

A primeira fase desta dissertação foi dedicada à deposição de filmes de diamante em vedantes mecânicos de Carboneto de Tungsténio com Cobalto com auxílio à técnica HFCVD. Foram depositadas duas camadas de diamante (multicamada - MCD/NCD), com diferentes tamanhos de grão, com a finalidade de reter as melhores propriedades de cada tipo de filme. Algumas características chave, como a adesão do filme (uma das principais contrariedades dos filmes CVD e um dos aspetos mais importantes para conferir aos vedantes a capacidade de suportar as solicitações tribológicas e mecânicas a que estão sujeitos durante o seu funcionamento), nucleação, condições de deposição e pré-tratamentos foram estudados e potencializados para uma melhor deposição do diamante. Após esta efetuada, os revestimentos de diamante foram analisados com auxílio de técnicas próprias para esse fim (SEM e Raman).

A segunda fase visa o ensaio dos vedantes depositados através da sua aplicação numa bomba de água, equipamento onde grande parte destes dispositivos são aplicados. Será analisado o seu comportamento em serviço, a ocorrência de falhas ou fuga de fluido para o exterior. Além disso, características como o desgaste superficial ou delaminação do filme da amostra vão ser investigadas, de forma a extrair conclusões da viabilidade da aplicação destes revestimentos de diamante em vedantes mecânicos de WC-Co com o intuito de incrementar o seu desempenho e tempo de vida.

Keywords

Mechanical Seals, Diamond, HFCVD, Multi-layer, Adhesion, WC-Co, Superficial Pre-treatments, Wear Tests

Abstract

The main point of this work consists in the deposition of diamond films over mechanical seals and their tests on a water pump.

A mechanical seal promotes the connection between systems or mechanisms, preventing the flee of fluids to the exterior. These, although being constituted by materials with good properties, due to extreme conditions in their working environment, are liable to extreme surface wear, that can disable them.

The diamond, due to its great properties, such as high hardness and low friction coefficient, is prefigured as an excellent choice to cover the surface of this devices, Characteristics that prolong their lifetime and boost their performance. The simplicity and low costness of this method, was possible to achieve due to the development of chemical vapor deposition techniques (CVD) that allowed the production of diamond in thin films (with similar properties to natural diamond).

The first step of this dissertation was dedicated to the deposition of Diamond films in mechanical seals of tungsten carbide with cobalt using a technique called HFCVD. Two layers of diamond were deposited (multilayer – MCD/NCD), with different size of grain, with the purpose of retaining the best properties of each type of film. Some key properties like the film adhesion (one of the main setbacks of CVD films and one of the most important aspects that ensures the capacity to support the tribological and mechanical solicitations to which the film is subjected in operating conditions), nucleation, deposition conditions and pre-treatments were studied and potentialized for a better diamond deposition. After this process, the diamond coatings were analysed with the assistance of proper techniques (SEM and Raman).

The second step focusses on the test of the mechanical seals installed in a water pump. The performance will be analysed, occurrence of failures or leakage of fluid to the exterior. Also, characteristics such as superficial wear or delamination of the sample film will be investigated, in order to draw conclusions on the feasibility of these coatings in mechanical seals (WC-Co) with the purpose of increasing their performance and life time.

Conteúdo

Lista de Figuras	3
Lista de Tabelas	5
Lista de Símbolos e Abreviações	7
1. Introdução	9
2. Revisão da Literatura	11
2.1 Vedantes Mecânicos	13
2.1.1 Constituição dos Vedantes Dinâmicos e Tecnologia de Vedação	14
2.1.2 Vedantes Mecânicos Dinâmicos para Bombas	16
2.1.3 Materiais Empregues nos Vedantes	17
2.1.4 Desempenho e Falhas comuns	18
2.2. Diamante	21
2.2.1. Filmes Finos de Diamante	24
2.3. Deposição Química a Partir da Fase de Vapor (CVD)	25
2.3.1. Adesão	32
2.3.2. Nucleação	32
2.3.3. Condições de Deposição	33
2.3.4. Pré-Tratamentos do Substrato	40
2.3.5. WC-Co – Complexidade de Efetuar Deposições Sobre este Material	41
2.4. Técnicas de Caracterização	42
2.4.1. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)	42
2.4.2. Espectroscopia de <i>Raman</i>	43
3. Revestimento dos Vedantes e Caracterização	45
3.1 Preparação das Amostras	46
3.1.1 Polimento	46
3.1.2 Tratamento Químico	49
3.1.3 Pré-Tratamento Superficial	52
3.2. Rugosidade dos Filmes Após Pré-tratamentos Efetuados	54
3.3. Processo de Deposição	54
3.4. Rugosidade dos filmes Após Deposição	58
3.5. Análise por SEM	59
3.6. Análise por Espectroscopia de <i>Raman</i>	64
3.7. Massa dos Vedantes Após Deposição	68

4.	Ensaio de Desgaste na Bomba e Caracterização dos Vedantes	69
4.1.	Instalação dos Vedantes numa Bomba de Água	69
4.2.	Caracterização dos Vedantes Após Serviço.....	74
4.2.1.	Análise por SEM.....	74
4.2.2.	Análise por Espectroscopia de <i>Raman</i>	78
4.2.3.	Massa dos Vedantes Após Ensaio de Desgaste na Bomba	79
5.	Conclusões.....	81
	Referências.....	85

Lista de Figuras

Figura 1 - Exemplos de vedantes do tipo estático	13
Figura 2 - Vedante dinâmico	14
Figura 3 - Constituição de um vedante mecânico dinâmico ^[6]	15
Figura 4 - Fluido interfacial presente entre as faces dos vedantes.....	15
Figura 5 - Exemplo de uma bomba de água onde são aplicados vedantes dinâmicos	16
Figura 6 - Tipos de desgaste ^[26]	19
Figura 7 - Exemplos de desgaste na superfície dos vedantes	19
Figura 8 - Causas principais de falhas em bombas e custos de reparação ^[6]	20
Figura 9 - Estrutura do diamante e da grafite	22
Figura 10 - Alguns substratos metálicos depositados com diamante.....	23
Figura 11 - Esquema de um reator HFCVD.....	25
Figura 12 - Reator HFCVD.....	27
Figura 13 - Esquema da reação em reatores HFCVD	27
Figura 14 - Superfície de um filme de diamante MCD	28
Figura 15 - Superfície de um filme de diamante NCD	29
Figura 16 - Superfície de um filme de diamante UNCD	29
Figura 17 - Revestimentos multicamada (MCD/NCD).....	30
Figura 18 - Condições de deposição.....	33
Figura 19 - Influência da pressão no tamanho do grão obtido a 850 °C (imagens SEM) - a) 0.125 kPa b) 0.25 kPa c) 0.5 kPa d) 1 kPa e) 2.8 kPa f) 4 kPa g) 5 kPa ^[61]	34
Figura 20 - Influência da taxa de crescimento com a pressão ^[61]	35
Figura 21 - Variação da temperatura do substrato com a sua distância aos filamentos ^[79]	37
Figura 22 - Distribuição da temperatura do substrato para diferentes distâncias filamentos/substratos na direção paralela à dos filamentos ^[77]	37
Figura 23 - Esquema de um microscópio SEM ^[49]	43
Figura 24 - Esquema de um equipamento de Espectroscopia Raman.....	43
Figura 25 - Pico característico do diamante sp ³	44
Figura 26 - Esquema do procedimento experimental efetuado	45
Figura 27 - Desenho técnico dos vedantes e o seu aspeto no estado inicial.....	46
Figura 28 - Polimento das amostras com pasta de diamante com diferentes tamanhos de grão – a) pastas utilizadas (15µm, 6µm e 3µm) b) retificadora de mesa horizontal c) limpeza dos vedantes por ultrassons.....	47
Figura 29 - Superfície da amostra 1 após polimento – a) campo claro b) DIC c) campo escuro d) campo claro e) DIC f) campo escuro	48
Figura 30 - Superfície da amostra 2 após polimento – a) campo claro b) DIC c) campo claro d) DIC	48
Figura 31 - Tratamento químico efetuado aos vedantes.....	50
Figura 32 - Superfície da amostra 1 após efetuado o tratamento químico – a) campo claro b) DIC c) campo claro d) DIC 50x e) campo claro f) DIC.....	51
Figura 33 - Superfície da amostra 2 após efetuado o tratamento químico – a) campo claro b) DIC c) campo claro d) DIC	51

Figura 34 - Pasta de 3um utilizada no processo de pré-tratamento superficial	52
Figura 35 - Superfície da amostra 1 após abrasão da superfície - a) campo claro b) DIC c) campo claro d) DIC	53
Figura 36 - Superfície da amostra 2 após abrasão da superfície - a) campo claro b) DIC c) campo claro d) DIC	53
Figura 37 - Reator utilizado no processo	55
Figura 38 - Processo de deposição por HFCVD	57
Figura 39 - Aspeto dos vedantes – a) após o processo de deposição do diamante (vedantes e amostra de Silício) b) após realizada uma limpeza por ultrassons posterior ao processo de deposição do diamante	58
Figura 40 - Imagens SEM dos vedantes, 1ª deposição – a) vedante 1 x8k b) vedante 2 x8k	59
Figura 41 - Imagem SEM do Silício depositado com diamante, primeira deposição	60
Figura 42 - Imagens SEM do vedante 3, 2ª deposição - x300	60
Figura 43 - Imagens SEM dos vedantes, 2ª deposição – a) vedante 3 x1k b) vedante 3 x8k c) vedante 4 x1k d) vedante 4 x8k	61
Figura 44 - Imagem SEM vedante 4, 2ª deposição - transferência do bordo interior para o bordo superior x1k	62
Figura 45 - Imagens SEM vedantes, 2ª deposição – bordo interior - a) vedante 3 x2k b) vedante 4 x8k	63
Figura 46 - Imagem SEM de um filme de diamante nanocristalino depositado sobre uma placa de silício ^[9]	64
Figura 47 - Espectro de Raman das amostras da primeira deposição	65
Figura 48 - Espectro de Raman da amostra de silício da primeira deposição	66
Figura 49 - Espectro de Raman das amostras da segunda deposição	67
Figura 50 - Balança analítica VWR LA 214	68
Figura 51 - Bomba utilizada nos ensaios de desgaste dos vedantes	70
Figura 52 - Vedantes depositados com diamante utilizados na bomba de água	70
Figura 53 - Desenho técnico da vedação mecânica ^[104]	71
Figura 54 - Montagem dos vedantes depositados com diamante no veio e de toda a envolvente associada à vedação	72
Figura 55 - Bomba com os vedantes depositados instalados pronta para os ensaios de desgaste	72
Figura 56 - Aspeto dos vedantes após realização dos ensaios de desgaste na bomba	73
Figura 57 - Imagens SEM dos vedantes após serviço - a) vedante rotativo x300 b) vedante estático x300	75
Figura 58 - Imagens SEM dos vedantes após serviço - a) vedante rotativo x1k b) vedante rotativo x8k c) vedante estático x1k d) vedante estático x8k	76
Figura 59 - Imagem SEM do vedante rotativo após serviço - transferência do bordo interior para o bordo superior x1k	76
Figura 60 - Imagens SEM dos vedantes após serviço - bordo interior - a) vedante rotativo x2k b) vedante estático x8k	77
Figura 61 - Espectro de Raman dos vedantes sujeitos aos ensaios de desgaste	78

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Rugosidade superficial dos vedantes (amostra 1 e amostra 2).....	54
Tabela 2 - Condições de crescimento dos filmes de diamante no reator HFCVD.....	56
Tabela 3 - Rugosidade superficial dos vedantes	58
Tabela 4 - Massa dos vedantes após deposição	68
Tabela 5 - Parâmetros dos ensaios de desgaste dos vedantes na bomba de água	73
Tabela 6 - Massa dos vedantes após ensaios de desgaste na bomba e perda de material.....	79

Lista de Símbolos e Abreviações

Al_2O_3	Óxido de alumínio ou alumina
Ar	Árgon
C_3H_8	Propano
CH_3^*	Radical metilo
CH_4	Metano
CVD	Deposição química a partir da fase de vapor (<i>"Chemical Vapor Deposition"</i>)
H	Hidrogénio
H^*	Hidrogénio atómico
HFCVD	CVD assistido por Filamento Quente (<i>"Hot Filament Chemical Vapor Deposition"</i>)
HPHT	Altas Pressões e Altas Temperaturas (<i>"High Pressure High Temperature"</i>)
LACVD	CVD assistido por Laser
MCD	Diamante Microcristalino (<i>"Monocrystalline Diamond"</i>)
MWCVD	CVD assistido por Plasma de Micro-ondas
NCD	Diamante Nanocristalino (<i>"Nanocrystalline Diamond"</i>)
PACVD	CVD assistido por Plasma
R_a	Rugosidade média
Re	Rénio
RFCVD	CVD assistido por Rádio Frequência
R_t	Rugosidade total
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento (<i>"Scanning Electron Microscopy"</i>)
Si	Silício
Si_3N_4	Nitreto de Silício
SiC	Carboneto de Silício
sp^2	Estrutura da Grafite
sp^3	Estrutura do Diamante
Ta	Tântalo
UNCD	Diamante Ultrananocristalino (<i>"Ultrananocrystalline Diamond"</i>)
W	Tungsténio
WC	Carboneto de Tungsténio
WC-Co	Carboneto de Tungsténio com Cobalto
WC-Ni	Carboneto de Tungsténio com Níquel
α	Coeficiente de Expansão Térmico

1. Introdução

O vedante é um dispositivo mecânico que foi desenvolvido nos finais dos anos 1930 e inícios dos anos 1940 ^[1]. Trata-se de um componente de máquinas, que permite a ligação entre sistemas ou mecanismos, com a finalidade de reduzir ou eliminar fugas de fluidos, líquidos ou gases para o exterior ^[2], permitindo desta forma suprimir a contaminação do meio ambiente, garantir a segurança do equipamento onde está inserido e cumprir com a regulamentação ambiental. Estes tipos de dispositivos são aplicados em vários equipamentos, tais como bombas ou turbinas, podendo trabalhar com diversos fluidos industriais (água, petróleo) ^[3,4].

Consoante a existência ou não de movimento relativo entre as partes a vedar, existem dois tipos de vedantes mecânicos: estáticos e dinâmicos. Os vedantes dinâmicos são os mais utilizados, uma vez que são os únicos que garantem uma vedação total ou com fugas impercetíveis com um maior tempo de vida e possibilitam a sua operação a maiores temperaturas e pressões ^[5]. Estes são constituídos por uma parte fixa e uma parte rotativa, que são pressionadas axialmente uma contra a outra. Entre ambas, existe uma pequena folga de fluido interfacial que funciona como camada vedante e lubrificante ^[6].

Durante o seu funcionamento estão sujeitos a solicitações tribológicas drásticas de natureza química e/ou física exigentes e específicas. A conjugação de atrito, altas pressões e temperaturas e o contacto com fluidos que podem ser, por vezes, corrosivos ou tóxicos levam ao desgaste da sua superfície ^[7-9], provocando falhas neste tipo de dispositivos. Apesar de serem, normalmente, constituídos por metais duros, procuraram-se materiais com boas propriedades mecânicas e tribológicas no sentido de aumentar a sua dureza, resistência ao desgaste e reduzir o coeficiente de atrito.

O diamante, devido às suas extremas propriedades, onde se destacam a elevada dureza e o baixo coeficiente de atrito ^[10,11], demonstrou ser uma opção sublime como material de revestimento neste tipo de aplicações. A combinação das suas características pode conduzir a melhorias no desempenho e tempo de vida dos vedantes, reduzindo paragens por falhas ou para manutenção e diminuindo custos de produção. Contudo, a dificuldade de obtenção do diamante e o seu elevado custo, faziam dele um material proibitivo para o seu uso no mundo industrial. Desta forma, foram efetuados estudos ao longo de vários anos com o intuito de produzir este material de forma artificial. Surgiram então duas técnicas para a produção do chamado diamante sintético/industrial: Alta Pressão e Alta Temperatura (HPHT) e Deposição Química a Partir da Fase de Vapor (CVD) ^[12]. Atualmente, as técnicas CVD são as mais utilizadas e possibilitam a formação de filmes finos de diamante (que retêm propriedades similares ao diamante natural) de forma fácil, barata e com um grau satisfatório de pureza. Estes métodos utilizam baixas pressões e temperaturas, baseando-se na deposição de espécies gasosas quimicamente ativadas sobre um substrato, deixando sobre ele uma camada sólida. Essa ativação pode ocorrer através de diversas formas, por exemplo, através de um Filamento Quente ou Plasma de Micro-ondas ^[13,14]. A utilização de processos CVD permitem a obtenção de diferentes filmes de diamante (com distintas morfologias, tamanho de grão) variando as diversas condições de deposição (composição gasosa, pressão, temperatura do/s filamento/s e do substrato), sendo as características de cada tipo de filme importantes tendo em conta a finalidade da ferramenta depositada.

Na presente dissertação, serão depositados filmes de diamante sobre a superfície de vedantes mecânicos de Carboneto de Tungstênio com Cobalto (WC-Co), com o propósito de melhorar o seu desempenho e tempo de vida, através da técnica de Deposição Química a Partir da Fase de Vapor assistida por Filamento Quente (HFCVD), um método simples e com custo reduzido. O bom controle dos parâmetros de deposição proporcionado por este método possibilita a deposição de filmes com diferentes tamanhos de grão de diamante. Como cada tipo de filme possui propriedades próprias, foi adotado um revestimento multicamada (MCD/NCD) de modo a reter as melhores características de cada camada de diamante. A combinação da elevada resistência à fratura e boa adesão dos filmes MCD, com a baixa rugosidade superficial dos filmes NCD, torna-se ideal para aplicações tribológicas exigentes ^[15-17].

Antes de efetuada a deposição, as diversas condições do processo foram estudadas e aprimoradas, passando os vedantes por vários processos de tratamento da sua superfície. Uma boa preparação superficial é relevante para um bom depósito de diamante, influenciando diretamente na morfologia do filme, nucleação e adesão do diamante ao substrato ^[2], principalmente quando este é constituído por WC-Co. Este material possui graves problemas no que concerne à adesão do filme, sendo uma boa adesão indispensável em dispositivos utilizados em aplicações tribológicas.

Após a deposição consumada, os filmes de diamante foram analisados e caracterizados com auxílio a duas técnicas próprias para este fim: Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de *Raman*. Estas técnicas permitem obter informações quanto à morfologia, tamanho de grão e qualidade do diamante depositado. Além disso, a massa dos vedantes foi adquirida e a rugosidade superficial medida.

Seguidamente, e de modo a estudar a performance dos vedantes revestidos, estes foram sujeitos a ensaios de desgaste numa bomba de água, equipamento onde cerca de 90% dos vedantes encontrados no mercado são empregues. Será avaliado o seu comportamento, a ocorrência de falhas ou a fuga de fluidos durante o ciclo de trabalho. A análise posterior da sua superfície vai permitir inferir sobre a viabilidade do revestimento de diamante neste tipo de dispositivos para o incremento do seu desempenho e tempo de vida. Esta análise vai ser efetuada novamente pelos métodos utilizados anteriormente aos ensaios de desgaste, sendo que, a sua comparação com esses dados vai permitir tirar ilações quanto ao desgaste da superfície dos vedantes ou delaminação do filme. Medições dos valores da massa dos empanques também vão ser efetuadas, sendo um método para complementar os anteriores. Se o filme não apresentar qualquer um destes sinais, conclui-se que todo o procedimento experimental empregue na presente dissertação é um método benéfico para a deposição de diamante sobre a superfície de vedantes mecânicos constituídos por Carboneto de Tungstênio com Cobalto.

2. Revisão da Literatura

Neste capítulo será clarificada a função de um vedante mecânico, a sua constituição, tecnologia de vedação e a sua aplicação em bombas de água, equipamento onde estes dispositivos são normalmente utilizados. O seu desempenho e falhas comuns vão ser discutidos, assim como os materiais aplicados nas suas faces, tendo este subcapítulo um papel relevante, uma vez que, as propriedades dos materiais envolvidos na superfície dos vedantes, determinam a sua performance e tempo de vida útil.

Será apresentado o diamante, material com um papel cada vez mais relevante no meio industrial, esclarecida a sua estrutura, propriedades e algumas aplicações em diversas áreas e ferramentas. Serão expostas as diferentes técnicas de obtenção deste material, sendo dada especial atenção aos filmes finos de diamante (que partilham de propriedades semelhantes ao diamante natural), forma através da qual estes são depositados nas amostras.

É descrita a técnica de Deposição a partir da Fase de Vapor (CVD), com especial relevo para o método CVD assistido por Filamento Quente (HFCVD). Esta é uma técnica bastante utilizada na deposição de filmes de diamante devido, entre outras características, à sua simplicidade e baixo custo. Alguns estudos efetuados por investigadores sobre a deposição de diamante em diversos materiais e os diferentes tipos de filmes de diamante que podem ser obtidos (com tamanho de grão variado) são apresentados. É dado destaque à adesão, nucleação, condições de deposição e pré-tratamentos superficiais do substrato, sendo a otimização destes parâmetros essencial para uma correta deposição de diamante. É ainda apresentado o Carboneto de Tungsténio com Cobalto, material pelo qual são constituídos os vedantes mecânicos utilizados, devido à relativa dificuldade de se efetuar deposições e obter bons níveis de adesão sobre este.

Por fim, serão esclarecidas as técnicas de análise e caracterização dos filmes de diamante utilizadas no decorrer da dissertação: Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de *Raman*. Estes procedimentos permitem tirar ilações sobre o filme depositado, como por exemplo, na análise da estrutura, qualidade e grãos depositados.

2.1 Vedantes Mecânicos

Vedantes mecânicos são componentes de máquinas cuja sua finalidade é reduzir ou eliminar fugas de fluídos, líquidos ou gases para o meio ambiente, promovendo a conexão entre sistemas ou mecanismos ^[2]. Desta forma é possível excluir a contaminação do meio envolvente, garantir a segurança do equipamento, poupanças tendo em conta uma melhor eficiência operacional da máquina e o cumprimento da regulamentação ambiental.

Este tipo de dispositivo mecânico foi desenvolvido pela primeira vez nos finais dos anos 1930 e inícios dos anos 1940 ^[1]. Podem ser aplicados em inúmeros equipamentos, tais como bombas, compressores, reatores, ventiladores, centrifugadoras ou turbinas, utilizados nas mais diversas indústrias, como é o caso da indústria química, do petróleo ou automóvel, podendo trabalhar em contacto com distintos fluídos industriais, como por exemplo, a água, o gás natural, o petróleo ou suspensões de sólidos ^[3,4].

Existem dois tipos de vedantes mecânicos consoante a existência ou não de movimento entre os mecanismos a vedar: os vedantes estáticos e os vedantes dinâmicos.

Relativamente aos vedantes estáticos, estes são maioritariamente elastómeros de forma cilíndrica, sendo utilizados num tipo de vedação tradicional através da ligação de dois componentes que não possuam qualquer movimento entre si. No mercado, podem-se encontrar na forma de O-rings, anilhas, juntas, entre outras tipologias, como se pode observar na Figura 1. A pressão de fecho destes dispositivos é garantida, sobretudo, pela energia elástica armazenada no sistema. Para cumprir corretamente a sua função, um vedante estático deve ser bastante pressionado contra o eixo, o que dificulta o seu movimento, sendo indispensável uma boa camada de lubrificante durante a sua utilização de modo a prevenir o desgaste do veio. Além disso, o equipamento necessita de bastante energia para girar o eixo, resultando num desperdício da mesma. ^[3]



Figura 1 - Exemplos de vedantes do tipo estático

Os vedantes dinâmicos são constituídos por uma parte fixa e uma parte rotativa, sendo utilizados em vedações com um grau superior de exigência, onde os vedantes estáticos apresentam

contrariedades a serem aplicados, como é o caso das elevadas temperaturas ou pressões às quais estão sujeitos no decorrer do seu trabalho. Evidenciam-se inúmeros benefícios e vantagens comparativamente aos vedantes estáticos pois, além de suportarem maiores temperaturas e pressões de trabalho, são os únicos que garantem uma vedação total ou com fugas impercetíveis, com um maior tempo de vida e podendo atuar com diversos fluidos, mesmo que estes sejam corrosivos, inflamáveis ou tóxicos ^[5]. Os materiais que constituem os vedantes são as ligas metálicas, os polímeros e, principalmente, os cerâmicos. Estes materiais aplicados nas faces dos vedantes, devem apresentar, entre outras características, baixos coeficientes de atrito e elevada dureza ^[18]. Um exemplo de um vedante dinâmico está representado na Figura 2.



Figura 2 - Vedante dinâmico

2.1.1 Constituição dos Vedantes Dinâmicos e Tecnologia de Vedação

Devido às vantagens inerentes descritas anteriormente, os tipos de vedantes mais utilizados são os vedantes dinâmicos, isto claro, em situações com algum grau de exigência, sendo estes formados por dois tipos de vedação, a principal e a secundária. A vedação principal engloba duas componentes: uma parte fixa e uma parte rotativa. Esta é realizada num plano perpendicular ao eixo através do contacto de uma parte fixa conectada à carcaça da máquina e que permanece estável e de uma parte móvel rotativa que é fixa ao eixo de rotação e roda à mesma velocidade que este ^[6]. O bom acabamento das superfícies de contato é imprescindível para o seu bom funcionamento e torna possível uma correta vedação ^[1]. A vedação secundária consiste na aplicação de anéis de borracha (O-rings, juntas, cunhas) à parte móvel e estacionária da vedação principal, prevenindo a passagem de fluído entre a parte rotativa e o veio, assim como entre a parte estática e a carcaça da máquina. No caso do vedante secundário aplicado à parte móvel, este tem de acompanhar o movimento, exigindo-se a capacidade de se mover axialmente com o eixo. Molas helicoidais (uma ou mais) de aço são utilizadas para possibilitar que ambas as partes, fixa e móvel, permaneçam pressionadas e em contacto, sendo isto possível devido à força de compressão das mesmas. Existe ainda um elemento de transmissão de binário, sendo a sua finalidade assegurar que o anel vedante roda em conjunto com o veio ^[6]. Uma representação esquemática da constituição de um vedante dinâmico é demonstrada na Figura 3.

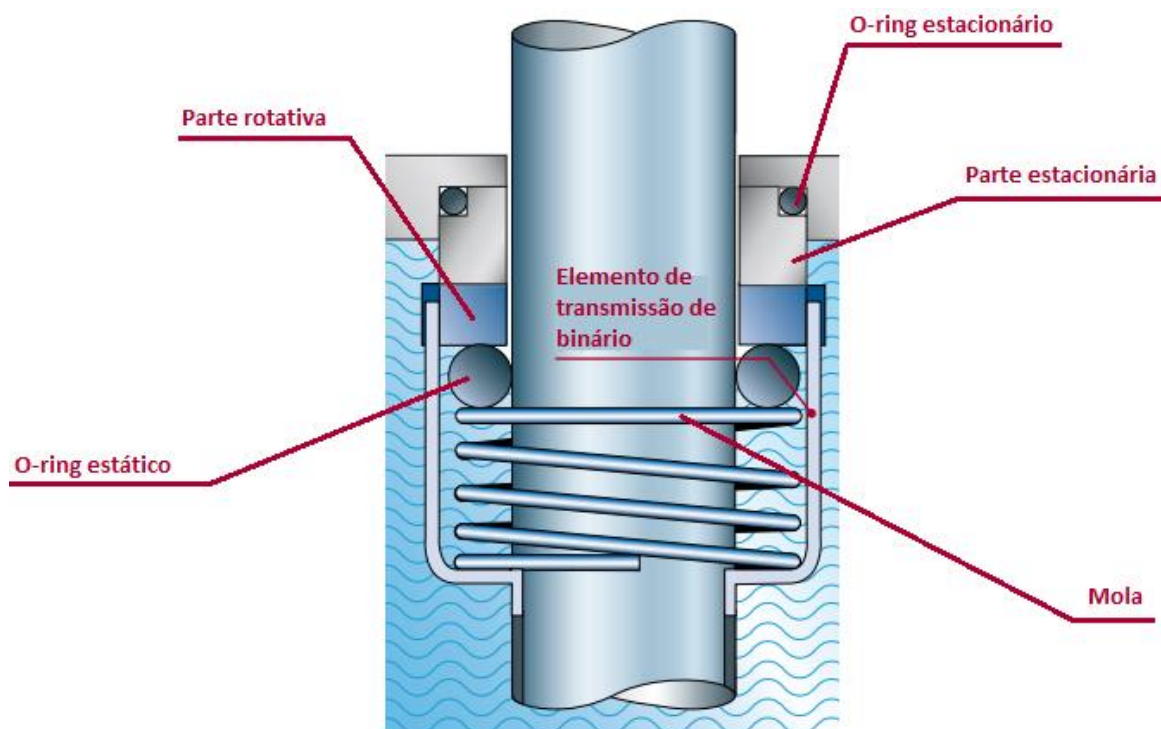


Figura 3 - Constituição de um vedante mecânico dinâmico ^[6]

A vedação neste tipo de mecanismo é conseguida em virtude de um filme de fluido interfacial de cerca de 0.00025mm de espessura que se situa entre a parte fixa e a parte rotativa. Este filme funciona em simultâneo como camada vedante e lubrificante ^[6], estando representado na Figura 4.

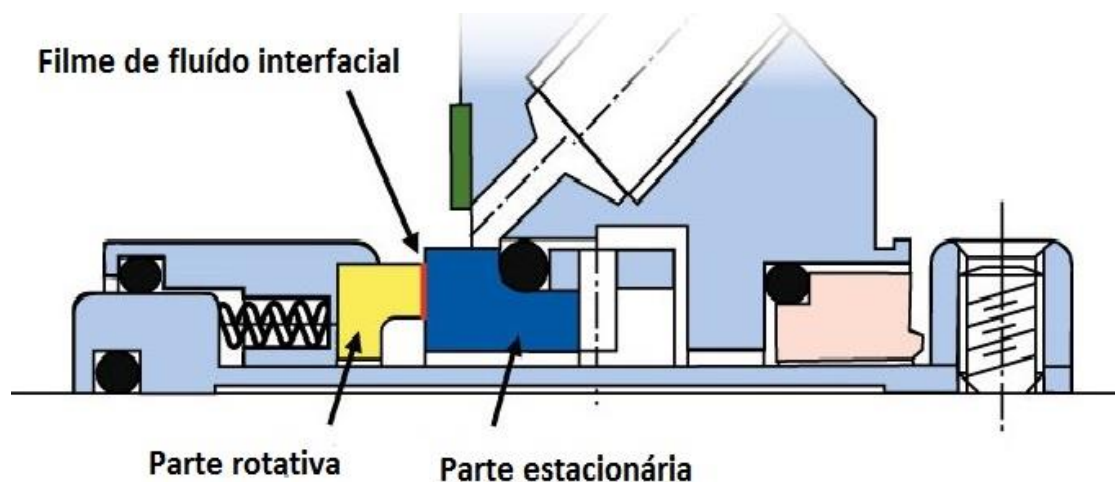


Figura 4 - Fluido interfacial presente entre as faces dos vedantes

Se a folga, existente entre ambas as faces da vedação principal, for demasiado pequena, existe um aumento do atrito, dificultando ou mesmo impedindo o movimento do eixo ou resultando na detioração da vedação. Em contraste, se a folga for excessivamente grande, o líquido pode vazear para a atmosfera perdendo-se desta forma a função vedante pretendida. Consequentemente, é

imprescindível controlar o tamanho da folga de poucos micrómetros para que não ocorram fugas, mas de igual forma assegurar a lubrificação das faces dos vedantes pelo fluido ^[19]. Com o correto funcionamento do vedante, a película lubrificante evapora por ação do aumento da temperatura e diminuição da pressão na fenda de vedação, sendo impercetível. Deste modo, é possível proteger o meio ambiente relativamente a eventuais fugas, conseguindo-se, entre outros benefícios, uma economia de custos devido à redução de líquido perdido.

A quantidade de fluido desperdiçado durante o funcionamento de um equipamento onde se insere um vedante dinâmico, advém de uma série de fatores dependentes não só destes dispositivos, mas também do tipo de fluido a vedar e da própria máquina, entre os quais destacam-se:

- Rugosidade da superfície e planeza das faces dos vedantes;
- Velocidade de rotação do veio;
- Vibração, estabilidade e pressão do equipamento;
- Temperatura, viscosidade e tipo de fluido bombeado;
- Diâmetro do eixo de vedação;
- Tipo de vedação e montagem do equipamento. ^[6,20]

2.1.2 Vedantes Mecânicos Dinâmicos para Bombas

Como referido anteriormente, os vedantes mecânicos dinâmicos são elementos empregues nos mais variados equipamentos e quando aplicados em bombas, como no caso da presente dissertação e em cerca de 90% das suas aplicações, possuem diversas vantagens. Para além das razões já antes enumeradas tais como, a diminuição ou eliminação de vazamento de fluidos para o meio externo e a possibilidade de operar uma ampla gama de fluidos, surge também a redução do atrito entre o eixo da bomba e o elemento de vedação, diminuindo a perda de potência e eliminando o desgaste prematuro do eixo ^[5]. Um exemplo de uma bomba onde são inseridos estes dispositivos é apresentado na Figura 5.



Figura 5 - Exemplo de uma bomba de água onde são aplicados vedantes dinâmicos

A aplicação destes dispositivos em bombas tem grande influência no seu desempenho e fiabilidade. Assim sendo, a importância da vedação do eixo deve ter uma atenção redobrada durante o projeto da bomba, na sua operação e manutenção. No entanto, não existe um vedante que se possa

intitular de universal, uma vez que essa situação exigia o fabrico do mesmo para aplicações extremas, o que se tornaria bastante dispendioso quando aplicado a situações mais simples de trabalho. Por esse motivo, para a sua projeção e seleção devem ser ponderadas várias condições de funcionamento do local de vedação do eixo, das quais se podem salientar o diâmetro da vedação do eixo, o tipo de fluido bombeado pela máquina, a temperatura e pressão do meio envolvente ao vedante e a velocidade do eixo de rotação ^[6].

Em suma, o bom desempenho do vedante numa bomba (assim como num equipamento em geral) consiste numa aplicação correta para cada condição de temperatura, pressão, velocidade e ainda características do fluido a ser vedado.

2.1.3 Materiais Empregues nos Vedantes

A principal função de um vedante dinâmico é minimizar ou eliminar fugas de fluidos para a atmosfera. De modo a manter uma relação de vazamento o mais pequena possível, o espaço entre a parte fixa e rotativa do vedante deve ser bastante pequeno, como referido anteriormente, originando uma película lubrificante muito fina. Consequentemente, os materiais aplicados nas faces de vedação devem ser capazes, por exemplo, de resistir ao atrito existente entre eles, a altas velocidades de funcionamento e altos regimes de carga ^[7,8]. Mediante o exposto, estes devem ser providos de uma série de características singulares, entre as quais se podem destacar o baixo coeficiente de atrito, alta dureza, elevada resistência à corrosão e alta condutividade térmica ^[8]. Devem ainda ser dotados de um elevado acabamento superficial. Portanto, a escolha do material apresenta um papel decisivo para uma boa vedação ^[21] tendo influência no desempenho e durabilidade dos empanques. Dentro dos materiais que usufruem de uma ou várias características anteriormente especificadas e que são normalmente empregues na produção de vedantes dinâmicos, podem-se destacar os seguintes:

- **Carbono Grafite** – É uma mistura de carbono com grafite dura, sendo um material amplamente utilizado nas faces de vedação devido ao seu baixo coeficiente de atrito e resistência ao desgaste. No entanto, a resistência à corrosão é uma limitação deste material assim como a sua baixa resistência à abrasão ^[6,19].
- **Carboneto de Tungsténio (WC)** – Carboneto de tungsténio é um composto químico inorgânico, pertencente ao grupo dos materiais cerâmicos ^[22]. Este material apresenta uma dureza inferior à maioria dos produtos do mesmo grupo, porém a resistência ao desgaste é superior, principalmente devido à sua alta tenacidade. Devido a este facto, o WC é o material mais utilizado na face dos vedantes para aplicações que envolvem abrasão ^[6,19].
- **Óxido de Alumínio ou Alumina (Al_2O_3)** – É um composto químico de alumínio e oxigénio ^[23] sendo utilizado como material de vedação devido à boa resistência ao desgaste e custo reduzido. É um material muito rígido, mas com fraca resistência ao choque térmico, e a sua resistência à corrosão em trabalhos com água é limitada a partir de uma certa gama de pH. Em função da sua baixa condutividade térmica, é adequado para aplicações com pouca carga ^[6,19].
- **Carboneto de Silício (SiC)** – É um composto químico de silício e carbono ^[24] sendo um material bastante leve, duro, com boa condutividade térmica e resistência à abrasão e

corrosão. Para além dessas características, apresenta um baixo coeficiente de expansão térmica e baixo coeficiente de atrito. A sua elevada estabilidade química faz do carboneto de silício um material adequado para utilizar em vedações que trabalham com fluidos corrosivos. Todavia, é um material frágil ^[6,19].

Nos dias que correm, já se verificam alguns progressos na utilização de plásticos nas faces de vedação. No entanto, a sua utilização é condicionada pelas elevadas temperaturas oriundas do ambiente de trabalho dos vedantes e da sua incapacidade de voltar ao estado natural após situações mais agressivas ou críticas ^[3].

Também os materiais utilizados na vedação secundária têm influência no sistema de vedação. Estes são elastómetros, ou seja, polímeros com propriedades elásticas (sendo capazes de recuperar rapidamente de deformações sofridas), recaindo daí a sua preferência. A escolha do material utilizado na vedação secundária sustenta-se na composição química do meio bombeado e em certos casos da sua temperatura ^[6].

Em resumo, os materiais utilizados em ambas as vedações devem ser dotados de uma série de características chave e empregues consoante as condições de trabalho a que estão sujeitos.

2.1.4 Desempenho e Falhas comuns

Como antes evidenciado, os vedantes mecânicos têm a obrigação de cumprir corretamente com as funções para os quais são fabricados, tendo influência no funcionamento dos equipamentos nos quais estão inseridos. O seu desempenho e fiabilidade são em grande parte determinados pelo “*design*” das interfaces vedantes, mas sobretudo pelas propriedades mecânicas e tribológicas dos materiais empregues nas superfícies em contacto ^[25].

Entenda-se por tribologia, a ciência e tecnologia da interação de superfícies em movimento relativo e das práticas relacionadas ^[26]. Dentro da tribologia insere-se o atrito, o desgaste e a lubrificação. Do ponto de vista da tribologia, existem algumas metas a atingir: a redução do desgaste e do atrito e a diminuição do consumo ou mesmo eliminação de lubrificante. Metas estas que não devem nunca comprometer o desempenho dos mecanismos.

Com efeito, a melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas dos materiais utilizados nos vedantes, com o principal objetivo de aumentar a dureza e baixar o coeficiente de atrito ^[25], promovem melhorias significativas no desempenho dos vedantes e no aumento do seu tempo de vida. Apesar de serem, normalmente, constituídos por metais duros, os vedantes são sensíveis às condições de funcionamento. A conjugação das condições de atrito associadas ao seu ambiente de trabalho, o perigo das altas temperaturas e pressões elevadas ou o contato com gases ou fluidos corrosivos, levam ao desgaste da superfície ^[7-9]. Também o funcionamento a seco pode causar desgaste e falhas prematuras, assim como a ausência ou formação inadequada da película vedante e lubrificante ^[6]. Outros tipos de falhas passíveis de ocorrer, provêm do manuseio ou montagem incorreta dos vedantes no equipamento, no entanto estas nada têm a ver com as propriedades dos materiais que os constituem.

Inquestionavelmente, o desgaste da superfície das faces vedantes é uma das causas comuns da falha destes dispositivos^[2]. Entenda-se por desgaste a remoção indesejada de material de uma superfície provocada pelo deslizamento de duas superfícies em interação ou pela intervenção indireta de outros mecanismos ou agentes químicos/físicos. Existe um número de processos que podem levar ao desgaste de uma superfície, podendo-se categorizar por:

- **Desgaste adesivo** – Tipo de desgaste que provoca a fusão dos materiais em contato, em situações onde as superfícies estão sujeitas a altas pressões e velocidades, levando à transferência de material entre as superfícies ou perda de uma delas^[6,26];
- **Desgaste corrosivo** – Desgaste provocado pela ocorrência de reações químicas ou eletroquímicas superficiais no material em determinados ambientes. Essa transformação acarreta a degradação do material^[6,26];
- **Desgaste abrasivo** – Refere-se a um desgaste que provoca a perda de massa resultante da interação de partículas ou protuberâncias rígidas que são forçadas contra uma superfície, ao longo da qual se movem^[6,26];
- **Desgaste por fadiga** - Desgaste do material provocado por esforços repetitivos entre superfícies em contacto^[6,26].

Uma representação dos diferentes tipos de desgaste é apresentada na Figura 6.



Figura 6 - Tipos de desgaste^[26]

É possível observar na Figura 7 alguns exemplos da superfície de vedantes com desgaste aparente.



Figura 7 - Exemplos de desgaste na superfície dos vedantes

Um vedante dinâmico durante o seu tempo de trabalho pode estar sujeito a um ou mais dos tipos de desgaste mencionados anteriormente, levando à incapacidade e redução do seu tempo de vida e, conseqüentemente, podem ter que ser substituídos após alguns milhares de horas de trabalho. Esta substituição prematura dos vedantes provoca perdas de produção e custos de manutenção, o que acarreta despesas desnecessárias [27]. Nas condições comercialmente aceites, é comum uma vida útil de dois anos a laborar 24h por dia e de cerca de quinze a vinte anos em condições ideais de operação [28].

Na Figura 8 é possível verificar as causas principais de falhas ocorridas em bombas e os seus custos de reparação. Salienta-se que a causa principal do mau funcionamento das bombas advém de falhas existentes nos vedantes dinâmicos, com uma percentagem na ordem dos 39%. Além das falhas de funcionamento também a maioria dos custos despendidos em reparações, cerca de 44%, ocorrem de danos ocorridos nos vedantes [6,29].

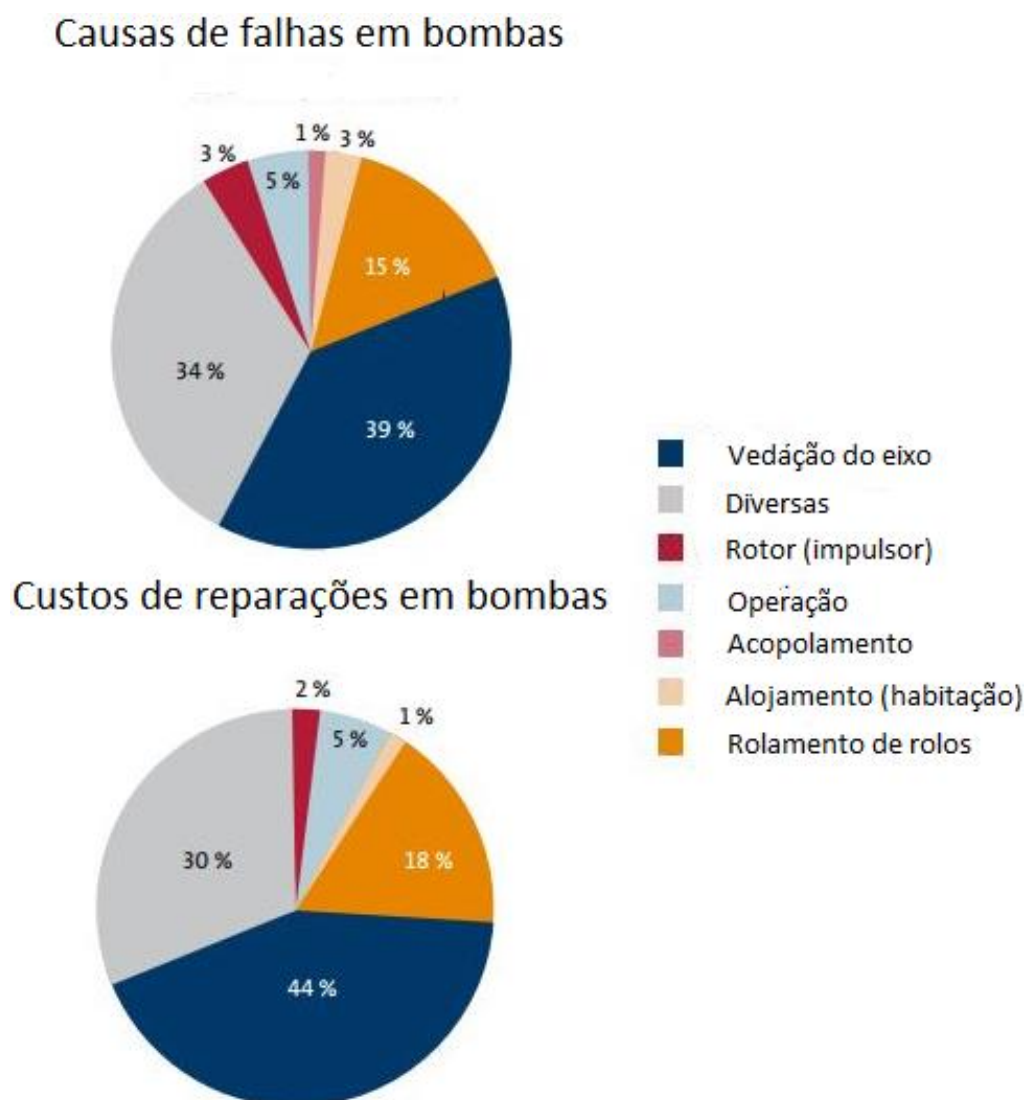


Figura 8 - Causas principais de falhas em bombas e custos de reparação [6]

Pelas superiores exigências tribológicas a que os vedantes estão constantemente a ser sujeitos e a necessidade da sua adaptação a situações mais específicas, estes encontram-se em constante evolução, com foco na procura de novas configurações geométricas (projeto mecânico, otimização de componentes), mas sobretudo na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais com boas propriedades. O diamante demonstrou ser uma opção sublime como material de revestimento neste tipo de aplicações. Entenda-se por revestimento, uma técnica de modificação da superfície do material base, com o intuito de melhorar estruturalmente e fisicamente uma determinada ferramenta ^[13]. O diamante, com as suas propriedades ímpares, algumas das quais superiores a qualquer outro material existente, destacando-se a elevada dureza e o baixo coeficiente de atrito, torna-se um material ideal para melhorar significativamente as propriedades mecânicas e tribológicas dos vedantes. Com a conjugação destas propriedades julga-se ser possível obter melhorias tanto no desempenho como no tempo de vida útil dos vedantes, através do aumento da resistência ao desgaste e diminuição do coeficiente de atrito entre as faces vedantes. Além disso, com o revestimento de diamante poderá ser alcançada uma maior confiabilidade dos vedantes, reduzindo paragens de equipamentos por falhas e manutenção (aumentando a produtividade), diminuindo custos de funcionamento (economia de energia, reduzindo as perdas por atrito na interface) e levando ao cumprimento da regulamentação ambiental cada vez mais restrita ^[1,8]. Acrescenta-se a oportunidade de utilização de um design mais simples nestes dispositivos, o que se traduz numa redução dos custos de produção ^[8]. Destaca-se ainda como vantagens da utilização deste tipo de revestimento na face dos vedantes, o aumento da sua capacidade para lidar com meios abrasivos e corrosivos ^[1] e a possibilidade de funcionar a seco por períodos superiores ^[18] ou mesmo ser útil em aplicações onde não seja permitido a utilização de líquido lubrificante, como no caso do fabrico de alguns produtos farmacêuticos.

O revestimento deste material nas faces dos vedantes pode ser utilizado em ambas as partes (estática e rotativa) ou apenas numa delas, ficando, neste último caso, a segunda parte composta pelo material de origem. Se apenas uma das partes é revestida com diamante, a taxa de desgaste, o risco de quebra e de perigo de delaminação do revestimento do vedante é reduzido, uma vez que a superfície depositada deslizará, no decorrer da sua atividade, contra um material mais macio. Este procedimento é benéfico quando a finalidade é somente a poupança de energia do equipamento, através da redução da temperatura recorrente do deslizamento dos vedantes, sustentada por coeficientes de atrito inferiores. No entanto, se o objetivo é produzir um vedante robusto e altamente fiável, é recomendável utilizar dois anéis igualmente revestidos com diamante. ^[8]

2.2. Diamante

O diamante e a grafite são ambas fases cristalinas de carbono puro. No entanto, e apesar de serem constituídos pelo mesmo material, são bastante diferentes uma da outra devido à configuração dos átomos de carbono nas respetivas estruturas cristalinas que lhes garantem propriedades próprias. Enquanto a grafite é macia, opaca e pouco densa, o diamante é duro, transparente na região visível e com maior densidade ^[30]. É devido à forma como os átomos estão ligados entre si e a curta distância entre os mesmos, que concede ao diamante a sua elevada dureza ^[12].

Na grafite cada átomo de carbono é ligado de forma covalente a outros três, através de orbitais atômicos do tipo sp^2 . Uma ligação covalente é uma ligação química onde um ou mais elétrons são compartilhados entre os átomos. No diamante cada átomo de carbono é ligado por ligações covalentes a outros quatro átomos de carbono, formando uma geometria tridimensional tetraédrica, utilizando orbitais atômicos do tipo sp^3 [30,31]. Ambas as estruturas destes dois materiais podem ser observadas na Figura 9. A força da ligação covalente (347 KJ/mol) faz com que seja necessária uma enorme quantidade de energia para remover um átomo de carbono da sua estrutura, fazendo do diamante um material com elevada dureza e resistência à abrasão [32].

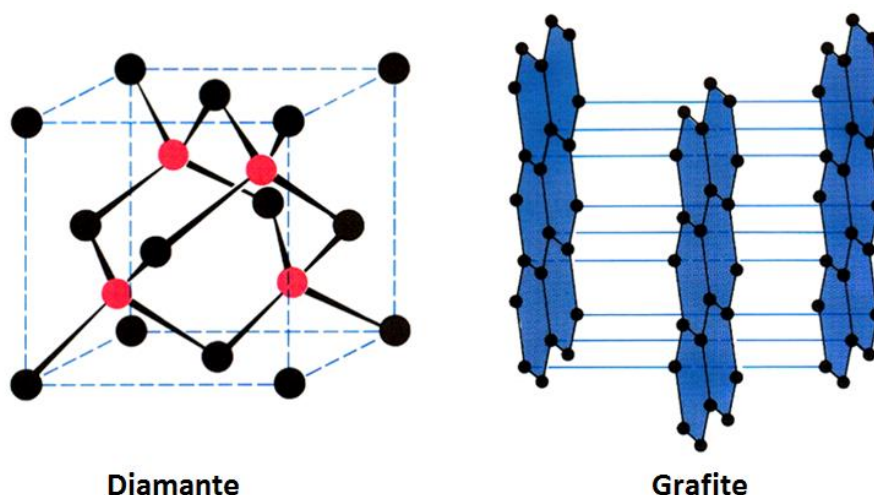


Figura 9 - Estrutura do diamante e da grafite

Devido às suas diferenças, o diamante e a grafite têm aplicações opostas. Enquanto a grafite é um condutor de eletricidade [33], o diamante é um excelente isolante elétrico, um ótimo abrasivo e um condutor de calor. Das duas formas existentes do carbono, o diamante é sem dúvida aquela que, devido às suas características, motiva a maior atenção, sendo um dos materiais mais surpreendentes na Terra. A palavra diamante provem do grego “*adamas*” e significa indomável ou invencível. A sua descoberta passa pela Índia à cerca de 4000 anos atrás. No entanto, a chamada “era do diamante moderno” principiou em 1866 quando foram descobertos grandes depósitos deste material na África do Sul (Kimberley) [10].

O diamante possui uma combinação exclusiva de características, sendo que, dentro das propriedades estruturais, óticas, elétricas ou mecânicas dos diversos materiais conhecidos, o diamante representa quase sempre as mais extremas [32]. Dentro destas propriedades destacam-se a elevada dureza (módulo de *Young* ou de elasticidade de 1000GPa, a maior dureza dos materiais existentes) e resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito e o valor mais alto de condutividade térmica à temperatura ambiente ($2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ W K}^{-1}$). Além disso, apresenta um baixo coeficiente de expansão térmica ($0.8 \times 10^{-6} \text{ K}$, quatro vezes maior do que o cobre), baixa compressibilidade ($8.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$) e é transparente às radiações no espectro visível e no infravermelho. É um material biologicamente compatível com uma forte resistência à corrosão [10,11]. A combinação única destas inigualáveis propriedades faz do diamante um material apetecível para muitas aplicações em diversas áreas [34] tendo, ao longo dos últimos anos, vindo a ganhar preponderância como material de engenharia, sendo cada vez mais empregue com essa finalidade.

Nos dias que correm, o diamante já é empregue em inúmeros equipamentos de forma a conferir-lhes determinadas características desejáveis para o seu ambiente de trabalho.: como proteção de células solares e dissipadores de calor em dispositivos eletrónicos utilizados na área espacial; em filtros óticos, na obtenção de componentes para lasers de alta potência e revestimento de janelas e moldes usados na área ótica; como camada anti-atrito e proteção de superfícies sujeitas a ambientes agressivos empregues por exemplo na indústria automóvel e/ou aeronáutica ou como revestimentos resistentes quimicamente, como é o exemplo de implantes biomédicos aproveitados na área odontológica e médica; na área química, são empregues como protetores de superfícies de ferramentas utilizadas em ambientes agressivos e na indústria do vidro e cerâmica, como materiais abrasivos e revestimentos duros para ferramentas de corte, perfuração ou polimento [35]. Alguns exemplos de ferramentas revestidas com diamante podem ser observados na Figura 10.



Figura 10 - Alguns substratos metálicos depositados com diamante

Atualmente, existem três fontes a partir das quais se pode obter o diamante: depósitos naturais, técnica de Altas Pressões e Altas Temperaturas (HPHT) e método de Deposição Química a Partir da Fase de Vapor (CVD) [12].

Apesar do ser humano conhecer o diamante há milhares de anos proveniente dos depósitos naturais, este era de difícil obtenção e com custos elevados, fazendo dele um material proibitivo para uso prático em ciência ou como material de engenharia. Contudo, devido às suas propriedades, foram efetuados vários estudos por parte de cientistas e industriais de todo o mundo para a produção deste material de forma artificial [36]. Surgiram então dois métodos para produzir o chamado diamante sintético/industrial: o processo de Alta Pressão e Alta Temperatura (HPHT) [32,36-39] e o processo de Deposição Química a partir da Fase de Vapor (CVD), sendo este último

aquele que cativou mais atenção. As técnicas CVD foram propostas na segunda metade da década de 50 por W. G. Eversole ^[40,41] que patenteou o processo. No entanto, foi na década de 80 ^[42] que Matsumoto e colaboradores ^[14] demonstraram ser viável depositar diamante a partir desta técnica. Este método utiliza baixas pressões e temperaturas e baseia-se na deposição de espécies gasosas quimicamente ativadas sobre um substrato, deixando sobre ele uma camada sólida. Essa ativação pode ocorrer de várias formas distintas, por exemplo, através de um filamento quente ou plasma de micro-ondas ^[13,14]. Esta técnica CVD substituiu com vantagem o tradicional fabrico de produção de diamante sob Altas Pressões e Altas Temperaturas. Através dela, começaram a ser produzidos filmes finos de diamante de forma muito mais fácil, barata e com maior pureza, possibilitando controlar as propriedades do filme ^[38,39], sendo o primeiro processo que alcançou o crescimento de filmes em substratos de diferentes materiais ^[43] e formatos, com boa qualidade de revestimento ^[14,38]. Nos dias de hoje, este método de crescimento de filmes finos é muito usual e um dos responsáveis pela produção de grande parte do diamante sintético utilizado mundialmente.

2.2.1. Filmes Finos de Diamante

O filme fino é uma camada de material cuja sua espessura pode variar na ordem dos nanómetros (nm) a alguns micrómetros (μm). A síntese de certos materiais desta forma tem tido um papel relevante em diversas aplicações de engenharia nas mais variadas áreas, como por exemplo na produção de dispositivos semicondutores e de armazenamento, *Led's*, células solares, entre outras. Além de serem aplicados em diversas ferramentas, os filmes finos têm tido uma função importante no desenvolvimento de materiais com propriedades ímpares. O ato de o aplicar sobre uma superfície denomina-se de deposição. As técnicas de deposição são divididas em duas categorias dependendo do processo, deposição química ou deposição física ^[44,45], podendo diversos materiais ser depositados a partir destes dois processos. Quanto ao diamante, são utilizados, sobretudo, processos químicos que se baseiam numa mistura de reagentes gasosos que são reencaminhados para a câmara do reator, local onde se desenrola o processo e onde o filme é depositado sobre um substrato após a ocorrência de várias reações químicas. Consoante a fonte de ativação utilizada para a dissociação das espécies gasosas, as técnicas CVD assumem diferentes designações:

- CVD assistido por filamento quente (HFCVD);
- CVD plasma de micro-ondas (MWCVD – Microwave plasma CVD);
- CVD assistido por plasma (PACVD);
- CVD assistido por laser (LACVD);
- CVD assistido por descarga de corrente contínua (d.c. Discharge);
- CVD assistido por descarga em arco (Arc Discharge Jet);
- CVD assistido por rádio frequência (RFCVD).

Os filmes finos de diamante CVD retêm propriedades semelhantes ao diamante natural ^[12] e, quando aplicados na face dos vedantes, podem aumentar significativamente o seu desempenho e tempo de vida, características desejáveis para este tipo de dispositivos.

2.3. Deposição Química a Partir da Fase de Vapor (CVD)

A Deposição Química a partir da Fase de Vapor é um processo, como abordado anteriormente, onde diversas espécies gasosas reagem e se decompõem sobre uma superfície formando sobre ela produtos sólidos estáveis^[13], existindo vários métodos CVD que permitem a deposição de filmes de diamante dependendo do tipo de ativação. No entanto, existem duas técnicas que ocupam um lugar de destaque, sendo as mais utilizadas para este fim, a HFCVD e a MWCVD^[46], que apesar das suas relativas diferenças, possuem algumas semelhanças. Os reatores utilizados em ambos os métodos são muito idênticos, contudo a técnica MWCVD apresenta custos mais avultados. A principal diferença reside na fonte de ativação uma vez que é utilizado um filamento quente (HFCVD) ao invés de plasma como meio ativador^[10].

A técnica HFCVD é muito popular devido à sua versatilidade, simplicidade, com baixo custo de implementação, manutenção e operação, fornecendo ainda um bom controlo dos parâmetros de crescimento^[10,11,36,47]. Acresce ainda a capacidade de se ajustar a uma ampla diversidade de fontes de carbono, como por exemplo o metano (CH_4) e o propano (C_3H_8)^[11,48], e possibilita a deposição em peças de grandes dimensões e com geometrias complexas^[32]. Porém, como utiliza um filamento como fonte de ativação e o material do filamento possui um limite máximo de temperatura, este processo trabalha com temperaturas consideravelmente mais baixas que os processos de plasma, produzindo desta forma uma menor quantidade de hidrogénio atómico, espécie de extrema importância na deposição de filmes de diamante. Com efeito, as taxas de crescimento dos filmes são menores comparativamente à técnica que se serve do plasma como fonte de ativação^[32]. Existe também o risco de contaminação do diamante depositado com elementos provenientes dos filamentos, que podem afetar as propriedades mecânicas e semicondutoras do diamante^[10,49,50]. Na Figura 11 é demonstrado um esquema de um reator HFCVD.

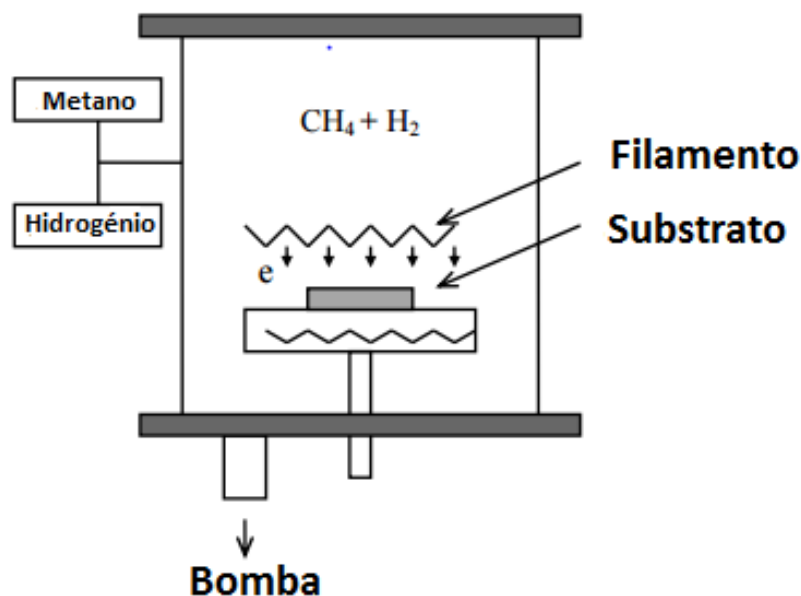


Figura 11 - Esquema de um reator HFCVD

Comparativamente à técnica ativada por Filamento Quente, a MWCVD usufrui de algumas vantagens, tais como a deposição de filmes com qualidade superior, melhor uniformidade e homogeneidade e ainda uma maior estabilidade no processo. Além disso, apresenta uma grande taxa de crescimento e pureza de revestimento. Acrescenta-se a estas vantagens, a inferior temperatura à qual os filmes de diamante são depositados reduzindo o risco de deposições defeituosas ^[13]. Tendo em conta que nenhum filamento é envolvido no processo, faz com que esta técnica seja mais limpa, eliminando contaminações do filme, sendo um sistema de eleição para aplicações eletrónicas com algum grau de exigência ^[10].

Ambas as técnicas têm as suas vantagens e desvantagens. Na presente dissertação será empregue a técnica HFCVD para a deposição de filmes de diamante, uma vez que o reator existente no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro é deste tipo. Este processo utiliza fios metálicos (filamentos de material refratário) como meio de ativação, sendo estes um dos componentes chave, funcionando como fonte de calor e fornecendo temperaturas suficientes para a dissociação das espécies gasosas imprescindíveis intervenientes no processo ^[13]. Estes filamentos podem ser formados por diversos metais, destacando-se o tungsténio (W), o tântalo (Ta) e o rénio (Re) ^[11,51,52]. Primeiramente eram utilizados (apesar de, ainda hoje serem, principalmente em aplicações que não exigem grandes temperaturas de deposição) filamentos de tungsténio, no entanto estes causavam instabilidade no processo derivado à sua grande deformação na fase de carburação (ato de submeter um material à ação do carbono). Deste modo, começaram a ser utilizados filamentos de tântalo, tendo como vantagens a sua menor capacidade de deformação e a possibilidade de operar a temperaturas superiores (devido ao ponto de fusão mais elevado), proporcionando maiores taxas de deposição e minimização/eliminação da contaminação do filme de diamante com partículas provenientes do filamento. Os filamentos de rénio também podem ser utilizados no processo, tendo como benefício possibilitar a sua reutilização, permitindo um tempo de vida superior comparativamente aos materiais anteriores, derivado à não formação de carbonetos aquando a deposição. No entanto, é um material bastante dispendioso, dependendo a sua utilização do grau de exigência do revestimento ^[39].

Quanto ao processo em si, os filamentos são posicionados no porta-filamentos a uma determinada distância do substrato (que é colocado no porta-substratos e deve ter um ponto de fusão superior à temperatura necessária para a formação do diamante) a ser depositado e operam numa atmosfera controlada a baixa pressão (tipicamente 30 Torr). A temperatura dos filamentos durante o processo deve ser mantida constante, através de ajustes entre a tensão e a corrente fornecida. Quanto à temperatura do substrato, esta deve ser, em geral, superior a 600-700°C de modo a assegurar a formação de diamante e não de carbono amorfo, no entanto, esta temperatura depende sempre do material do substrato ^[10,53]. Deposições com temperaturas de substrato inferiores aos 600°C também são praticáveis embora com menor qualidade do filme obtido e taxas de crescimento mais baixas ^[53]. Uma mistura gasosa, constituída normalmente, por hidrogénio (H₂), metano (CH₄) e em certos casos argon (Ar), é utilizada e injetada num reator como o que se pode observar na Figura 12. Os diferentes tipos de gases utilizados na mistura e a sua percentagem influenciam a qualidade, as taxas de nucleação e crescimento dos filmes formados, sendo que cada um revela um papel importante no processo de deposição ^[54].



Figura 12 - Reator HFCVD

Após inserida a mistura de gases no reator, esta atravessa os filamentos que são eletricamente aquecidos a temperaturas que variam, geralmente, entre os 1800°C e os 2300°C. Nesta fase, o hidrogénio (H_2) dissocia-se termicamente em hidrogénio atómico (H^*). O hidrogénio atómico (H^*) reage de seguida com o metano (CH_4), produzindo radicais de metilo (CH_3^*) (alguns autores consideram este radical o principal precursor no crescimento do diamante ^[55] ^[49]). São estas as espécies principais intervenientes no processo de crescimento dos filmes, levando à deposição do diamante sobre um substrato, por processos de dissociação/crescimento de carbono sp^3 enquanto a formação de grafite sp^2 é suprimida. Outras espécies também são formadas no decorrer do processo, contudo, a sua participação é secundária. Na Figura 13 é possível observar um diagrama dos processos químicos e físicos ocorridos nesta técnica.

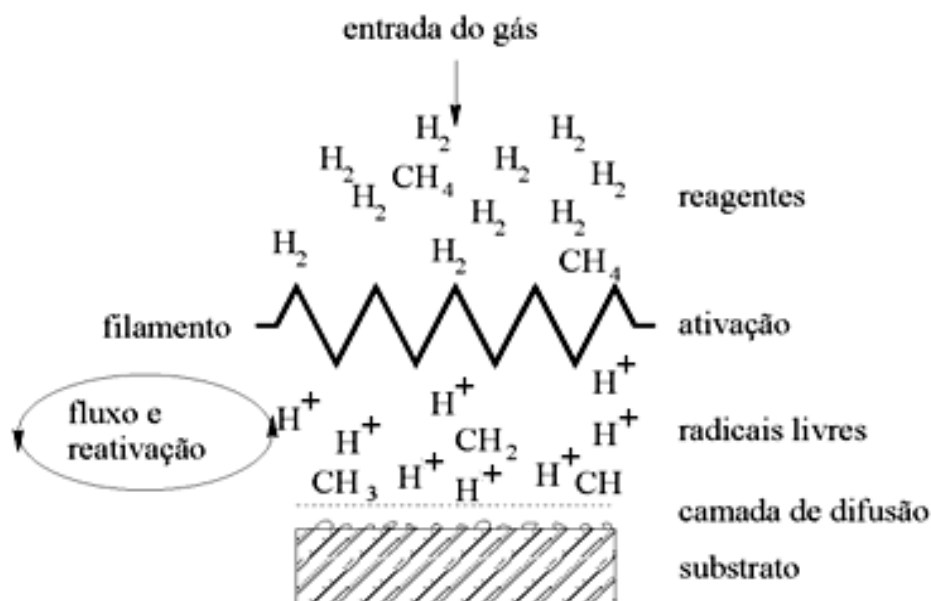


Figura 13 - Esquema da reação em reatores HFCVD

Antes de se efetuar o processo de deposição, deve-se ter em conta o tipo de aplicação a que a ferramenta depositada irá ser sujeita. Isto porque a técnica HFCVD permite controlar as propriedades do filme ajustando diversas condições de deposição próprias do processo, como por exemplo, a composição da mistura gasosa ou a pressão no interior do reator, originando filmes com diferentes tamanhos de grão de diamante, influenciando entre outras características, a qualidade e a rugosidade superficial do filme. Estas propriedades dos filmes revelam-se importantes no desempenho da ferramenta tendo em conta o seu ambiente de trabalho. Consoante o tamanho do grão depositado, os filmes resultantes têm uma designação própria: microcristalino (MCD) para tamanhos de cristal entre 1-10 μm ^[9,13,56], nanocristalinos (NCD) com tamanhos iguais ou inferiores a 100 nm e de ultrananocristalinos (UNCD) para tamanhos de grão inferior a 10 nm ^[9,57].

O filme de diamante microcristalino (MCD) é composto por grandes cristais o que resulta numa superfície com elevada rugosidade. Esta gera superfícies irregulares, não sendo adequadas para a utilização imediata em sistemas tribológicos, óticos ou biomédicos, uma vez que este tipo de superfície resulta em elevados coeficientes de atrito e taxas de desgaste ^[58,59]. Como resultado, nestes casos é necessário proceder-se a operações de polimento da superfície, muitas vezes morosos e dispendiosos. Na Figura 14 é possível examinar a superfície de um filme microcristalino.

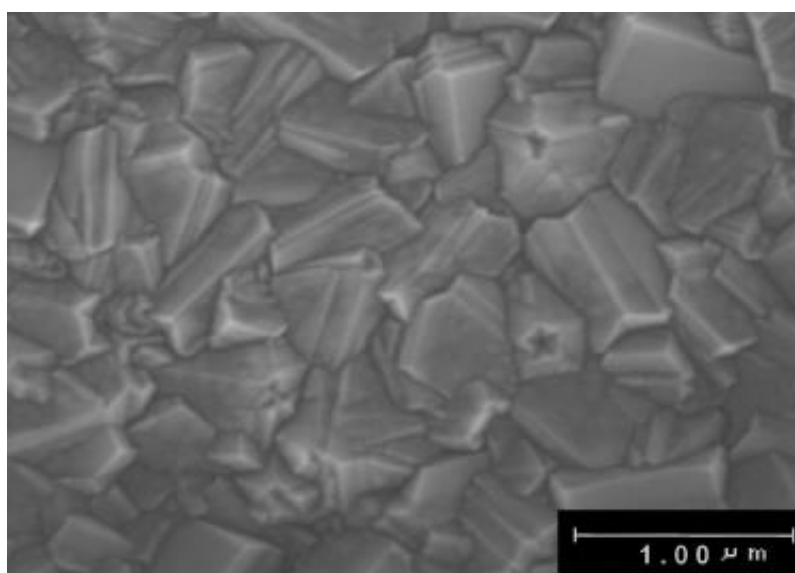


Figura 14 - Superfície de um filme de diamante MCD

Já os filmes de diamante nanocristalino (NCD), apesar de taxas de crescimento inferiores, apresentam uma superfície muito mais suave, com baixa rugosidade superficial, em consequência do menor tamanho de grão (observável na Figura 15). Desta forma, este tipo de filmes exibe um menor coeficiente de atrito, característica ótima para a sua utilização em sistemas tribológicos e aplicações biomédicas ^[60]. A deposição destes é realizada ajustando diversos parâmetros de deposição, sendo os mais influentes a composição do gás e/ou a pressão de crescimento. É possível a obtenção de filmes NCD com altas concentrações de CH_4 (até certo nível) ou com a adição de Ar à mistura gasosa, podendo também ser alcançado através da diminuição da pressão de deposição, o que resulta num aumento da taxa de nucleação secundária, originando uma diminuição do tamanho do grão. Porém, estes filmes contêm um número considerável de impurezas gráficas ^[13,56,61,62].

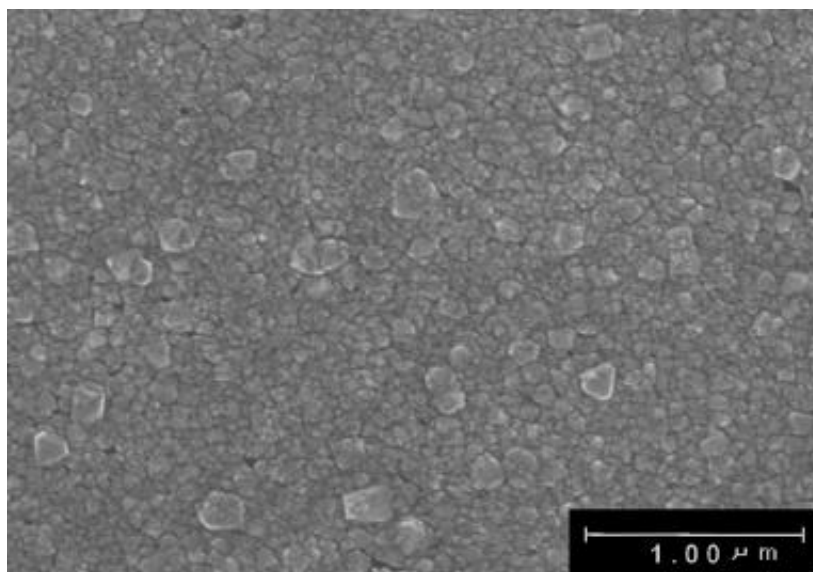


Figura 15 - Superfície de um filme de diamante NCD

Os filmes UNCD são recentemente um tema de grande estudo e interesse, uma vez que possibilitam revestimentos rígidos, lisos e com baixas temperaturas de deposição. Além do tamanho de grão inferior (como é possível observar na Figura 16) o que origina baixos coeficientes de atrito, ainda têm a vantagem de terem um pequeno número ou mesmo nenhuma impurezas gráficas quando comparados a filmes nanocristalinos^[55]. Além disso, não necessitam de nenhum tipo de polimento superficial, sendo apropriados para aplicações tribológicas, evidenciando benefícios quando aplicados em vedantes mecânicos^[18].

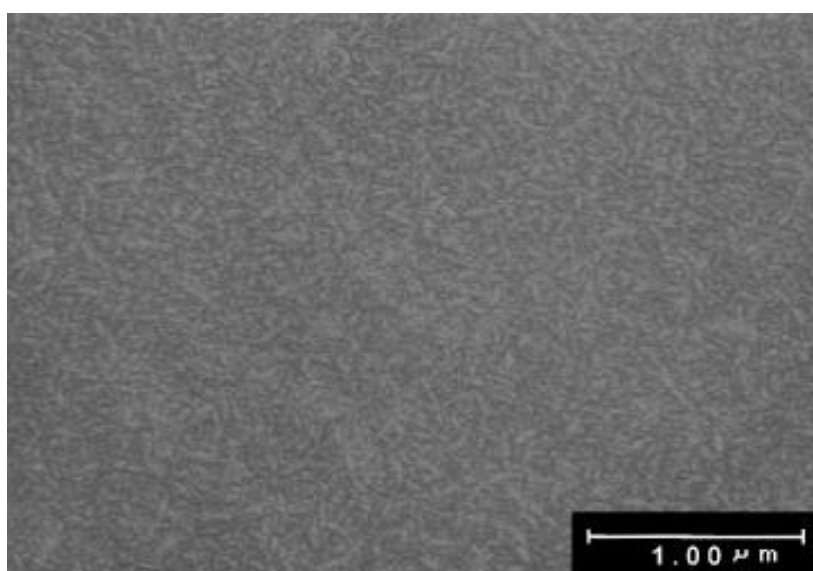


Figura 16 - Superfície de um filme de diamante UNCD

Os diferentes tamanhos de grão de cada filme concedem-lhes características próprias. Desta forma, pode ser adotado um revestimento multicamada, microcristalino/nanocristalino, sendo possível reter as melhores características de ambos os filmes. Algumas propriedades indesejáveis dos filmes de diamante podem ser resolvidas a partir deste método. Comparativamente a filmes com apenas uma camada, os filmes multicamada podem melhorar a adesão e reduzir tensões internas, demonstrando ser um bom método para incrementar as propriedades mecânicas dos revestimentos. Este tipo de revestimento é obtido sobrepondo várias camadas de diamante, sendo o tamanho de grão diferente de uma camada para a outra ^[15]. A primeira camada a ser depositada sobre o substrato (com maior tamanho de grão - MCD), apresenta boa adesão e uma superfície resistente ao desgaste. No entanto, devido ao tamanho grosseiro dos grãos, ostenta uma menor resistência à fratura e uma superfície irregular, o que traduz um aumento do coeficiente de atrito. Desta forma é depositada uma nova camada, com um tamanho de grão mais reduzido (NCD), com o intuito de melhorar estas características. Esta nova camada cobre a anterior e faculta uma superfície mais lisa (com baixa rugosidade superficial), possibilitando uma redução do coeficiente de atrito do filme e também uma melhor resistência à fratura. Consequentemente, filmes multicamada apresentam uma boa adesão, uma superfície com baixa rugosidade e ainda uma elevada resistência à fratura, sendo favorável para otimizar o desempenho do ponto de vista tribológico de várias ferramentas, entre os quais se incluem os vedantes mecânicos. No que concerne a estes dispositivos, uma poupança na utilização de lubrificante também poderá ser viável com este tipo de revestimentos ^[15-17]. Na Figura 17 é possível observar um esquema de um filme multicamada (MCD/NCD) e as suas características.

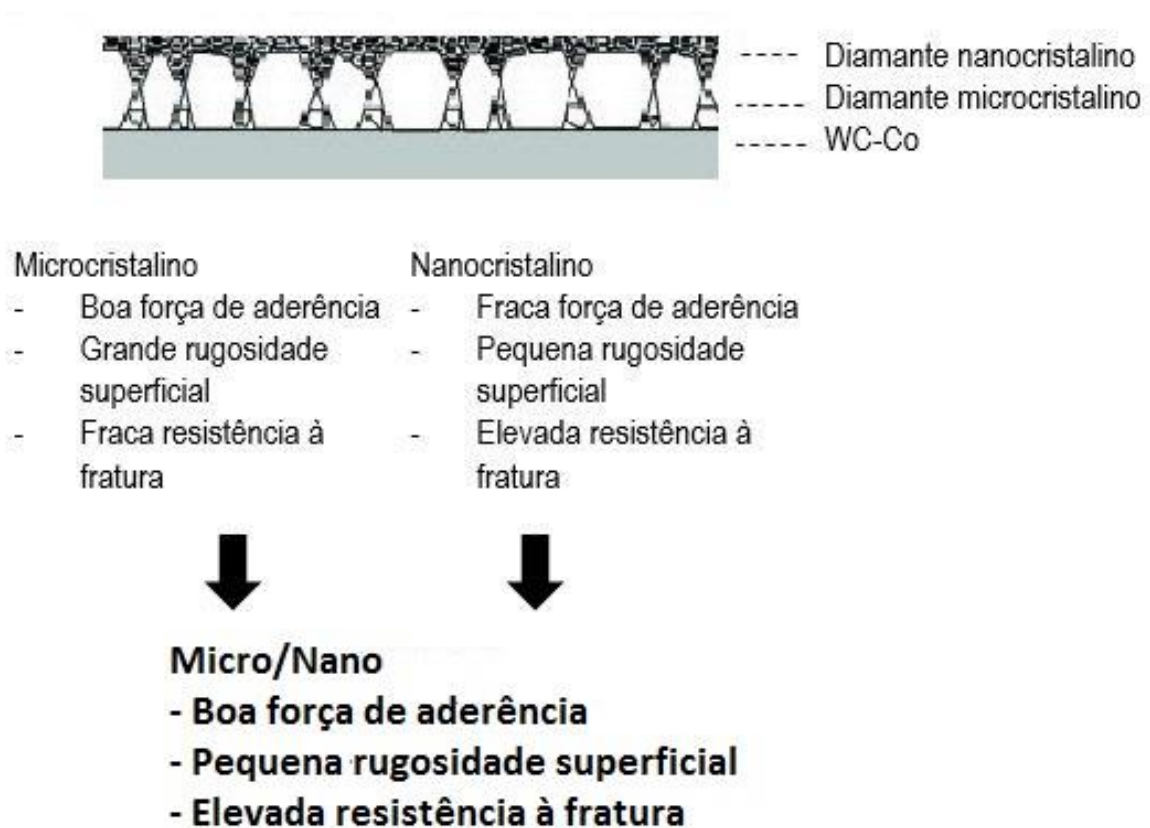


Figura 17 - Revestimentos multicamada (MCD/NCD)

É cada vez mais evidente a importância do diamante no mundo industrial e as vantagens da sua aplicação em diversas ferramentas. Um número considerável de autores, efetuaram inúmeros estudos e pesquisas com o intuito de explorar e sustentar as soberbas propriedades do diamante, no entanto, poucas publicações podem ser encontradas na literatura com foco no revestimento de vedantes mecânicos com este material. Além disso, os investigadores que se debruçaram na deposição de diamante nestes dispositivos, utilizam sobretudo vedantes de Nitreto e Carboneto de Silício ao invés do material utilizado na presente dissertação (WC-Co), dado que, estes tipos de substratos são compatíveis térmica e quimicamente com o diamante, assegurando desta forma uma melhor adesão do filme, sendo esta uma dificuldade recorrente nos processos de deposição. Acrescente-se ainda que, nos artigos analisados, a técnica HFCVD raramente foi utilizada como processo de revestimento destes dispositivos

Mubarok *et al.* foi um dos investigadores que depositou filmes de diamante em vedantes de Nitreto de Silício através da técnica CVD assistido por Plasma de Micro-ondas. Após a realização de testes, concluiu que a deposição de diamante sobre os vedantes tem potencial para melhorar significativamente o seu desempenho. Os valores de coeficiente de atrito obtidos foram bastante reduzidos (0.01) e previu vantagens significativas no que diz respeito a poupanças de energia ^[63]. Outro autor, Tomé *et al.*, fez um estudo semelhante ao anterior, com vedantes do mesmo material e com auxílio ao mesmo método de deposição. Após ensaios efetuados, em condições de trabalho fixas, alcançou baixos coeficientes de atrito (0.05) no deslizamento dos vedantes e sem desgaste observável. Os vedantes utilizados neste estudo foram capazes de trabalhar por longos períodos sem falhas ^[25]. Camargo *et al.* depositou, de forma análoga, diamante em vedantes de Nitreto de Silício através de duas técnicas: PVD (“*magnetron sputtering*”) e PECVD (descarga luminescente). Após testados os vedantes, os resultados indicaram bons desempenhos, com coeficientes de atrito reduzidos (0.2), sendo o sistema capaz de funcionar estável e sem falhas durante milhares de metros. No entanto, em regimes de carga elevada, verificou a ocorrência de pequenas falhas nos vedantes revestidos ^[4]. O investigador Kelly *et al.* também explorou o efeito do diamante presente na face dos vedantes. Os vedantes utilizados foram de Carboneto de Silício (SiC), sendo revestidos por meio da técnica CVD assistida por Plasma de Micro-ondas. Análises efetuadas demonstraram um grande potencial deste método para melhorar o desempenho dos vedantes ^[1]. Estudos semelhantes foram efetuados por Kovalchenko *et al.*, que depositou diamante sobre vedantes de Carboneto de Silício com a mesma técnica utilizada pelo autor anterior referido. Os resultados por si obtidos demonstraram claramente que a deposição de diamante sobre as faces dos vedantes melhora consideravelmente a resistência ao desgaste destes mecanismos ^[64]. Hollman *et al.* estudou igualmente a influência da deposição de diamante em vedantes mecânicos. Neste trabalho, os vedantes eram constituídos por Carboneto de Tungsténio com Níquel (WC-Ni) e o método, a deposição por Chama Quente. Após o processo de teste dos dispositivos deparou-se com coeficientes de atrito inferiores dos vedantes depositados com diamante comparativamente ao dos materiais comercialmente utilizados. Além disso, a taxa de desgaste também foi reduzida para um valor bastante baixo ^[8]. Por fim, também Santos *et al.* analisou a influência do diamante na face dos vedantes. Utilizou para esse efeito o processo HFCVD, de igual forma ao método utilizado na presente dissertação, no entanto o diamante não foi depositado sobre vedantes, mas sobre pequenas placas de Si. Através dos resultados obtidos tentou prever o que iria ocorrer se a deposição fosse efetuada, efetivamente, na superfície dos vedantes. Os resultados sugerem que o revestimento de diamante sobre as suas superfícies pode levar a incrementos substanciais no seu desempenho ^[9].

Em suma, apesar das diferenças no material dos vedantes ou nas técnicas utilizadas, todos os autores denotaram melhorias no desempenho destes dispositivos.

2.3.1. Adesão

Como já referido, a deposição de filmes de diamante sobre diversas ferramentas é um método pertinente para alcançar progressos no seu desempenho e tempo de vida, no entanto, estes estão fortemente relacionados com o nível de adesão dos filmes de diamante ao substrato. Essa adesão é conseguida graças a uma ligação química e mecânica entre o revestimento e o próprio substrato^[65]. Particularmente, quando a ferramenta será sujeita a aplicações tribológicas exigentes, como o caso dos vedantes mecânicos, é fundamental garantir uma boa adesão do diamante, para lhes conferir a capacidade de suportar as solicitações térmicas e mecânicas a que estarão sujeitos durante o seu funcionamento^[66]. Todavia, nos filmes de diamante CVD a obtenção de uma adesão adequada entre o filme e o substrato é um dos principais problemas^[67].

A ligação do filme ao substrato está dependente de vários fatores: o grau de limpeza, temperatura e natureza química do substrato, a densidade de nucleação do filme no substrato^[68] e a rugosidade superficial do substrato. Um melhor desempenho relativamente à adesão é conseguido em substratos com maior rugosidade, na medida em que é aumentada a área de contacto^[69]. No entanto, esta rugosidade deve ser controlada, uma vez que rugosidades extremas provocam o inverso^[70]. Também as tensões térmicas (um dos tópicos essenciais) comprometem os níveis de adesão, através das diferenças entre o valor do coeficiente de expansão térmica do diamante ($\alpha \sim 0.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e o dos substratos convencionais^[66,71]. Consequentemente, e quando possível, deve-se seleccionar um material de substrato com coeficiente de expansão térmica semelhante ao do diamante, como é o caso do Nitreto de Silício ($\alpha \sim 2.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), reduzindo desta forma as tensões de origem térmica derivadas do processo de arrefecimento e, nessa medida, melhorar a adesão. Também a otimização das condições de deposição, tais como a pressão e a distância dos filamentos ao substrato, são importantes para obter melhorias a nível da adesão. Por fim, um dos fatores que mais influência a adesão dos filmes são os tratamentos que se fazem à superfície do substrato. Um incremento da adesão é viável com a utilização destes pré-tratamentos, que proporcionam a criação de locais privilegiados para que ocorra o crescimento do diamante e que permitem estabelecer uma interface estável que possibilita essa melhoria^[66]. As diversas condições de deposição e os vários pré-tratamentos superficiais passíveis de utilizar estão relatados mais adiante na presente dissertação.

2.3.2. Nucleação

Além da adesão, a nucleação é outro tópico relevante na deposição de filmes de diamante, sendo o processo de surgimento de grãos de diamante sobre um substrato. No que diz respeito ao termo nucleação, existem duas definições que devem estar presentes: densidade de nucleação e taxa de nucleação. A densidade de nucleação (cm^{-2}) diz respeito ao número de núcleos de crescimento por unidade de área. Já a taxa de nucleação ($\text{cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) é a taxa de crescimento por unidade de área e de tempo.

A densidade de nucleação determina o tamanho médio do cristal e a espessura final, homogeneidade, textura e rugosidade do filme^[72], sendo também crucial na definição das

propriedades adesivas das películas depositadas [67]. Uma alta densidade de nucleação pode conduzir a uma atenuação no que diz respeito à instabilidade morfológica e rugosidade da superfície dos filmes (originando películas mais suaves), limitando os espaços vazios na interface substrato/filme, melhorando a qualidade de adesão do filme [72].

O incremento da taxa e densidade de nucleação é exequível otimizando as diversas condições de deposição, apresentadas no tópico seguinte da dissertação, como por exemplo a composição gasosa da mistura, a temperatura dos filamentos e do substrato e a distância do substrato aos filamentos. No entanto, mesmo com a otimização das diferentes condições de deposição, na maioria dos substratos, a densidade de nucleação é muito reduzida sendo necessário proceder-se a tratamentos na superfície dos mesmos. Consequentemente, a sua utilização é relevante no processo de nucleação, permitindo a obtenção de filmes contínuos, com melhores propriedades mecânicas e adesivas. Ilhara *et al.* comprovou nas suas investigações que a densidade de nucleação está relacionada com a quantidade de diamante que fica na superfície do substrato depois de efetuado um pré-tratamento de superfície, denotando diferenças significativas desta densidade (aumentos na ordem dos 10^7 para os 10^{10} núcleos/cm²) sobre espelhos de Silício [73]. Não sendo o material utilizado na presente dissertação, dá para perceber a importância que estes tratamentos têm na nucleação do diamante. Os diferentes pré-tratamentos superficiais são mencionados à posteriori na presente dissertação.

2.3.3. Condições de Deposição

Para a deposição de filmes de diamante sobre um substrato, com auxílio ao método HFCVD, podem ser adotadas diversas condições de deposição envolvidas no processo [74], estando estas descritas na Figura 18. Todas elas influenciam de certa forma a morfologia do filme formado e a sua qualidade, o tamanho do grão depositado, os níveis de adesão e as taxas nucleação e de crescimento do diamante. Estas condições devem ser estudadas e aplicadas no processo de deposição do diamante sobre um substrato para atender a aplicações específicas das ferramentas depositadas.

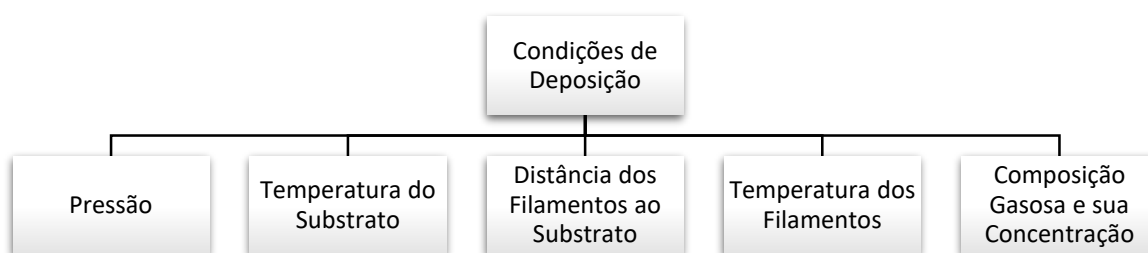


Figura 18 - Condições de deposição

2.3.3.1. Pressão

Um dos parâmetros mais importantes do processo CVD é a pressão^[75]. A morfologia da superfície, rugosidade e estrutura dos filmes de diamante depositados são modificadas significativamente com a variação da pressão no interior do reator^[61], assim como a taxa de crescimento do diamante.

Segundo Xingbo Liang *et al.* a pressão de deposição influencia o tamanho do grão obtido e posterior rugosidade da película, e a taxa de crescimento do filme. Este investigador constatou que, diminuições de pressão de 5 kPa até 0.125 kPa levam a uma redução progressiva do tamanho do grão depositado, originando um filme com menor rugosidade, como consequência do aumento da taxa de nucleação secundária verificada a baixas pressões. Valores inferiores a 0.5 kPa intensificam bastante a diminuição do grão depositado^[61]. Na Figura 19 é possível observar o efeito da pressão na morfologia dos filmes de diamante, referente ao estudo deste autor.

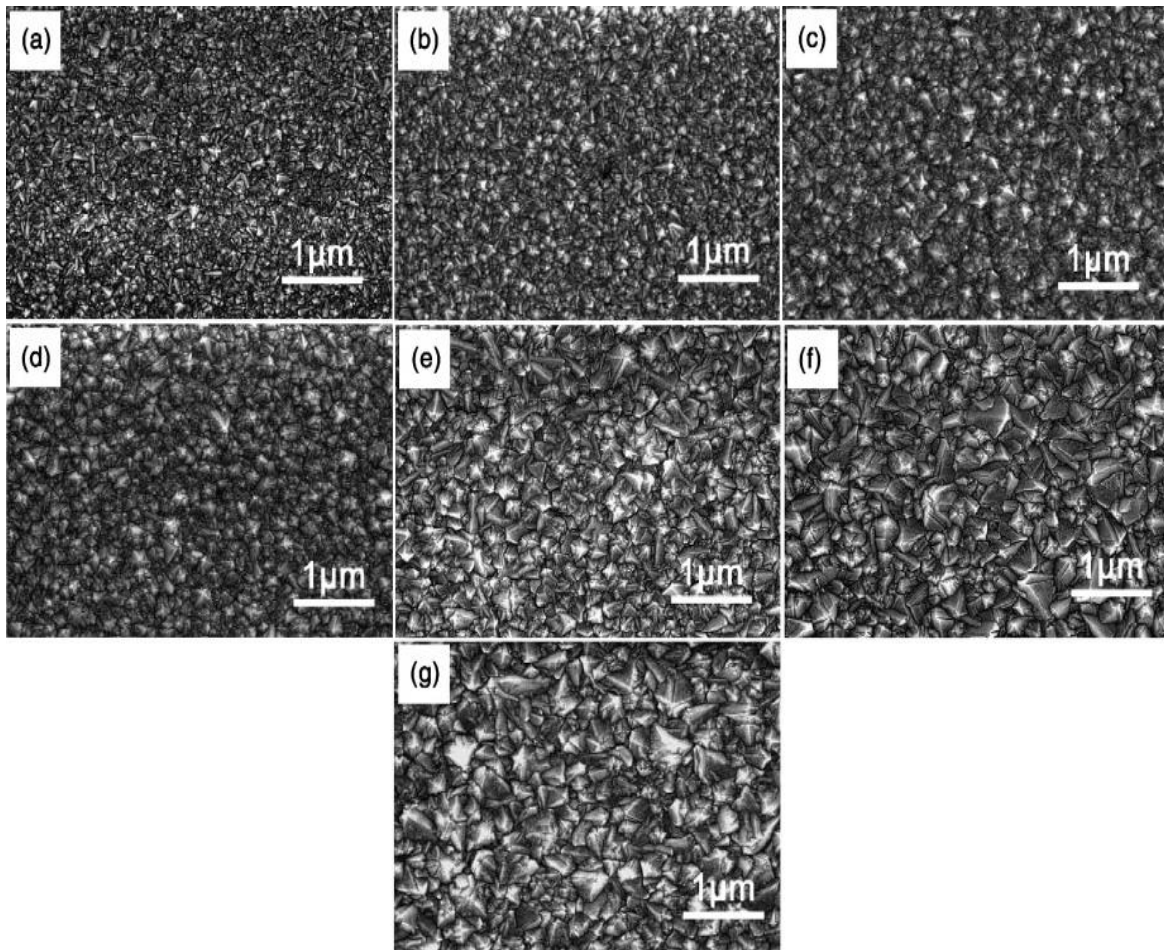


Figura 19 - Influência da pressão no tamanho do grão obtido a 850 °C (imagens SEM) - a) 0.125 kPa b) 0.25 kPa c) 0.5 kPa d) 1 kPa e) 2.8 kPa f) 4 kPa g) 5 kPa^[61]

Em suma, Xingbo Liang *et al.* verificou que o tamanho do grão de diamante diminui com a diminuição da pressão^[61]. No entanto, os resultados por si obtidos referentes ao tamanho de grão

depositado a diferentes pressões não são generalizados, uma vez que dependem também das restantes condições de deposição.

A taxa de crescimento do filme é outro aspeto influenciado pela pressão, sendo esta aumentada com o aumento da pressão (até certo ponto). O seu máximo é conseguido, segundo o mesmo investigador, a pressões de cerca de 2.8 kPa, ocorrendo a diminuição desta taxa a pressões superiores e inferiores. O mínimo é encontrado a 0.125 kPa^[61]. Na Figura 20 é possível observar a influência da taxa de crescimento do diamante com a pressão.

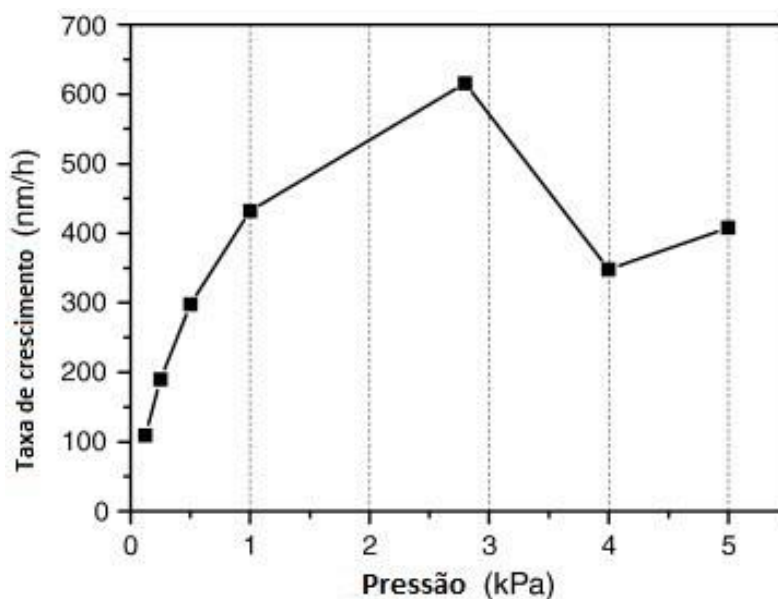


Figura 20 - Influência da taxa de crescimento com a pressão^[61]

Brünsteiner *et al.* investigou similarmente o efeito da pressão, focando-se principalmente na sua dependência com a taxa de crescimento, obtendo resultados muito semelhantes ao autor referido anteriormente. O valor mais alto da taxa de crescimento foi alcançado a pressões na ordem dos 2.7 kPa, existindo uma diminuição desta taxa a pressões inferiores, sendo o mínimo foi obtido a 0.7 kPa^[76].

Porém, os resultados dos artigos anteriores estão de desacordo com o estudo efetuado por Schwarz *et al.* no que diz respeito às pressões a que as taxas de crescimento são máximas e mínimas. Este autor obteve no decorrer as suas investigações, taxas de crescimento máximas a 0,3 kPa e mínimas a 2,0 kPa, sendo que, quando a taxa de crescimento é mínima o diamante depositado tem uma qualidade superior. Deste modo, constatou que a taxa de crescimento aumenta significativamente com a diminuição da pressão, ao invés da qualidade do revestimento. Quanto ao tamanho do grão depositado, os maiores cristais foram alcançados a 2 kPa, diminuindo de tamanho a pressões inferiores, sendo o menor tamanho de grão obtido a 0.3 kPa.^[75]

As dissemelhanças encontradas pelos diversos autores poderão ocorrer devido à utilização de diferentes condições de deposição (que não a pressão), como por exemplo a distância entre a amostra e o filamento, que influenciam de igual forma a taxa de crescimento dos filmes.

2.3.3.2. Temperatura do Substrato

A temperatura a que se encontra o substrato no decorrer da deposição dos filmes de diamante desempenha um papel importante na qualidade do filme, densidade de nucleação e tamanho do grão depositado. Esta temperatura depende da distância dos filamentos ao substrato, do diâmetro do/s filamento/s e, nos casos onde é utilizado mais que um filamento, do espaçamento entre eles [77]. O seu aumento favorece também a taxa de crescimento, no entanto não pode ser elevada demais por questões de integridade física do material, nem demasiado baixa, uma vez que a temperatura do substrato deve ser suficiente para que ocorram as reações necessárias para o processo de deposição. O ponto de fusão (à pressão do processo) do substrato deve ser superior à temperatura necessária para o crescimento do diamante. Ao utilizar substratos de WC-Co, como no caso dos vedantes mecânicos da presente dissertação, a sua temperatura não deve exceder os 850°C para que não ocorra difusão de cobalto para a superfície, provocando favoravelmente a formação de grafite e não de diamante [78].

2.3.3.3. Distância dos Filamentos ao Substrato

A distância entre os filamentos e o substrato é outra variável relevante no processo de deposição dos filmes. O crescimento de diamante depende fortemente da temperatura do substrato [75], como referido no tópico antecedente, assim como a qualidade do filme depositado. Com o propósito de obter temperaturas de substrato desejáveis é determinante controlar esta distância, sendo também importante que a utilização desta garanta uma temperatura idêntica na totalidade da amostra, para que a deposição seja o mais homogênea possível.

Vários autores analisaram a ação deste parâmetro na deposição do diamante. J.A. Santos *et al.*, estudou a influência da utilização de diferentes distâncias entre os filamentos e o substrato, todavia o tempo de deposição da experiência foi de apenas 1 h, podendo os resultados serem moderadamente diferentes com tempos de deposição superiores, concluindo que a temperatura do substrato diminuiu com o aumento da sua distância ao filamento. Com uma distância de 5mm entre o filamento e o substrato obteve um filme praticamente aderente, já com 7 mm, verificou uma boa densidade de nucleação, considerando que passado 3h de deposição a película seria aderente. Com distâncias maiores, de 9 mm e 11 mm, constatou a existência de uma quebra da temperatura, resultando em pequenas densidades de nucleação e filmes não homogêneos [79]. Na Figura 21 é possível observar a variação da temperatura do substrato com diferentes distâncias entre este e os filamentos.

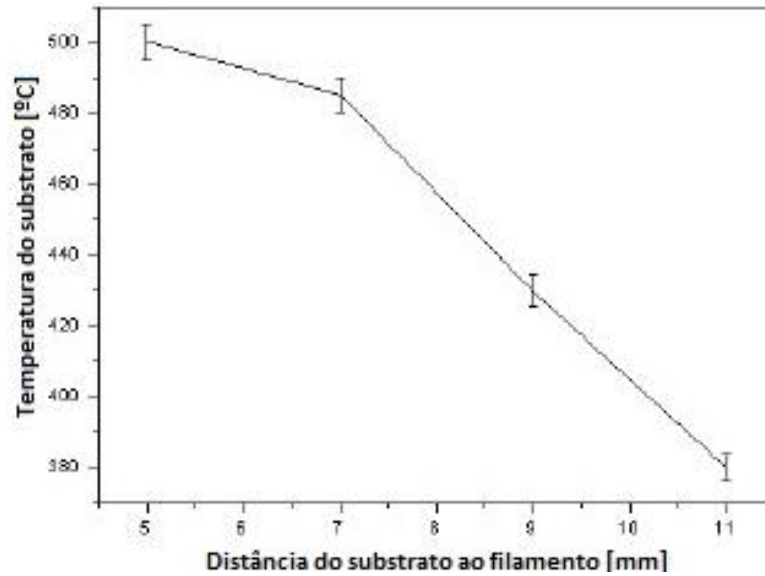


Figura 21 - Variação da temperatura do substrato com a sua distância aos filamentos ^[79]

Outro autor que se debruçou sobre o efeito que esta distância tem no processo de deposição dos filmes foi G. H. Song *et al.*, através da análise da distribuição de temperaturas para diferentes distâncias filamentos/substrato, utilizando para o efeito 6 filamentos espaçados de 10 mm, colocados a uma distância do substrato variável, entre os 3 mm e os 10 mm. É possível verificar, com auxílio da Figura 22, que a temperatura do substrato torna-se mais homogênea a partir de 7 mm, sendo gradualmente reduzida com o aumento da distância (acabando mesmo por desaparecer). Tal como a temperatura, também a concentração de espécies chave para que ocorra a deposição dos filmes diminui com o aumento desta distância, o que pode levar à formação de filmes de diamante defeituosos. Mediante o exposto, segundo o resultado das simulações deste autor, a distância ideal do substrato aos filamentos varia entre os 6mm e os 8mm. ^[77]

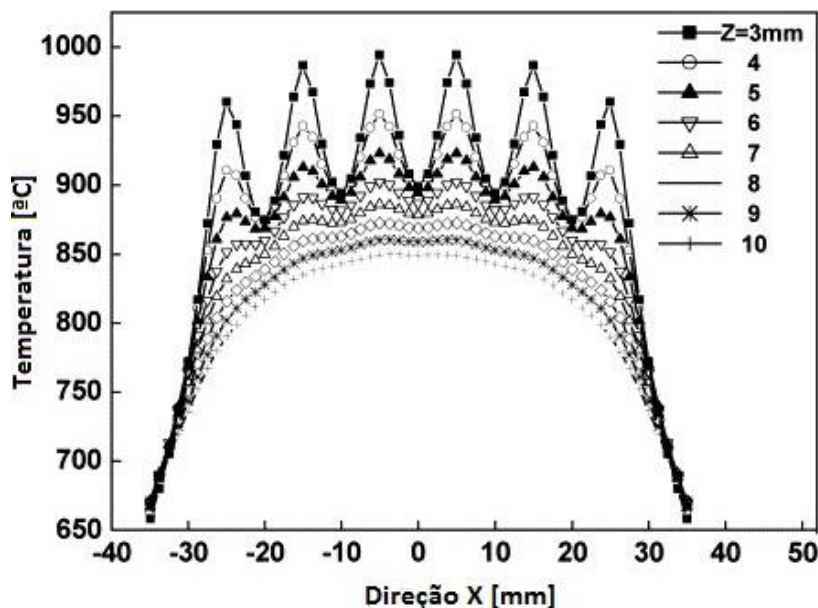


Figura 22 - Distribuição da temperatura do substrato para diferentes distâncias filamentos/substratos na direção paralela à dos filamentos ^[77]

2.3.3.4. Temperatura do/s Filamento/s

A temperatura do/s filamento/s é, segundo, certos investigadores, o parâmetro com maior influência no processo de crescimento dos filmes em deposições HFCVD (54). Esta intervém na taxa de crescimento e na temperatura do substrato, desempenhando também um papel fulcral para a ativação dos gases precursores que viabilizam o crescimento do diamante.

M. Amaral *et al.* estudou o efeito da temperatura dos filamentos no processo de deposição, concluindo que um aumento de 100°C (neste caso de 2200°C para 2300°C) na temperatura do filamento melhora a taxa de crescimento do diamante. As maiores densidades do radical metilo produzidas a esta temperatura resultam num filme mais espesso, com cristais de tamanho superior [74].

São necessárias, normalmente, temperaturas elevadas, na ordem dos 1800-2300°C, estando o limite inferior da temperatura dos filamentos para uma correta deposição situado nos 1800°C. Este parâmetro foi examinado, comentado e contrariado por Zhang *et al.*, que provou através das suas experiências que se podem obter filmes de diamante com boa qualidade em sistemas HFCVD com temperaturas de filamentos inferiores, na ordem dos 1500-1700°C. Com temperaturas na casa dos 1300°C, embora a morfologia dos grãos depositados não seja a melhor, ainda é possível observar as características do diamante. No entanto, constatou ser necessário diminuir a concentração de CH₄/H₂. A vantagem da utilização de temperaturas inferiores nos filamentos é a possibilidade da sua repetida utilização, dispondo de uma maior vida útil e mantendo a sua forma, competências que são do interesse no caso de deposições em grandes áreas. Outra vantagem é a redução das impurezas provenientes do filamento que podem contaminar o filme. Contudo, a utilização de menores temperaturas faz com que as taxas de crescimento e qualidade dos filmes de diamante depositados sejam inferiores. Estes dois fatores podem ser aumentados de certa forma com a inclusão de um gás inerte na reação, como por exemplo o Hélio, sendo possível depositar películas com boas características a temperaturas do filamento situadas entre os 1300-1700°C. No entanto, 1300°C é mesmo o limite inferior para o crescimento de diamante. Já com temperaturas bastante elevadas, superiores a 2500°C, verifica-se a cementação dos filamentos, tornando-os frágeis, resultando na sua quebra e alterações nos parâmetros de crescimento [80]. Igualmente estas temperaturas podem levar ao sobreaquecimento do substrato, degradando a qualidade do filme.

2.3.3.5. Composição Gasosa

Por fim, também a composição da mistura gasosa inserida no reator e as suas concentrações têm influência na deposição de filmes de diamante, afetando a densidade/taxa de nucleação, qualidade do filme (81) e o tamanho do grão depositado. Normalmente, as misturas inseridas no reator são compostas por hidrogénio, metano e em alguns casos árgon. Outros gases, como o oxigénio ou o hélio, são ocasionalmente incluídos no processo.

No que concerne ao hidrogénio, este tem um papel relevante. Ao atravessar os filamentos eletricamente aquecidos, dissocia-se termicamente em hidrogénio atómico (H*), um elemento de extrema importância, sendo responsável por diversos mecanismos essenciais: na criação de radicais reativos imprescindíveis para que ocorra a deposição do diamante, na eliminação de grafite sp²

depositada favorecendo a nucleação e crescimento de diamante sp^3 , funcionando ainda como uma relevante fonte de energia do sistema ^[10,55,82].

Relativamente ao metano, este influencia a taxa de nucleação e a rugosidade dos filmes, podendo o aumento da concentração deste gás ser adotado para melhorar esta taxa e para a obtenção de filmes com menor rugosidade superficial ^[83]. P. W. May *et al.* num dos seus artigos apurou que, ao aumentar a concentração de metano na mistura gasosa, o filme é depositado com um tamanho de grão inferior, tornando-se mais nanocristalino. Já com a diminuição de CH_4 são obtidos filmes microcristalinos ^[55]. A densidade de nucleação é também superior com o aumento da fração de CH_4 na mistura ^[72]. No entanto, grandes concentrações de metano levam à formação de grafite à volta do filamento, impedindo a ativação do gás e interrompendo o crescimento do filme ^[55]. Contrariamente, quando esta concentração é muito reduzida, observa-se que em determinado momento a nucleação cessa, resultando numa área significativa da superfície com reduzida densidade de nucleação. Contudo, verifica-se a formação de cristais com boa qualidade (até certo ponto) ^[84].

Além de CH_4 e H_2 , o Ar é o terceiro gás nobre inserido com maior regularidade na mistura gasosa. A concentração de árgon na mistura tem interferência na morfologia da superfície, no tamanho do grão e na taxa de crescimento. Com altas concentrações deste gás verifica-se a diminuição do tamanho dos grãos de diamante, obtendo-se uma superfície do filme mais suave ^[85], recorrente do aumento da taxa de nucleação secundária. No entanto, na origem destas elevadas concentrações, um maior número de fases de carbono não-diamante é observado nos filmes, denotando-se um aumento de carbono sp^2 (grafite), diminuindo a presença de carbono sp^3 (diamante) ^[86,87]. Lin *et al.* estudou a influência do Ar no crescimento do diamante, estando o seu trabalho também reportado nos artigos de Amaral *et al.*. Nas suas experiências, concluiu que o aumento da concentração de Ar na mistura introduzida no reator vai aumentar as taxas de crescimento e os tamanhos dos cristais formados, até a sua concentração ser inferior a 50% na mistura. Já com concentrações superiores, a taxa de crescimento e o tamanho dos cristais diminuem com o seu aumento ^[54,86]. Isto deve-se ao facto de altas concentrações de Ar diluírem o CH_3 e o hidrogénio atómico, espécies essenciais para o crescimento do diamante ^[54]. Ainda, com concentrações superiores a 50%, a qualidade do filme depositado aumenta ^[88]. No entanto, com o aumento da concentração de Ar na mistura e, por consequência diminuição do H_2 , a temperatura do substrato, que desempenha um papel importante na qualidade do filme e densidade de nucleação, diminui. Este facto foi provado e estudado por J. Santos *et al.*, dado que este fenómeno é derivado à menor condutividade térmica do Ar quando comparado ao H_2 . Quanto ao tamanho do grão obtido variando as concentrações de H_2 e Ar na mistura, o mesmo autor evidenciou resultados semelhantes dos trabalhos dos autores anteriormente citados: a ausência de Ar na câmara de reação conduz ao crescimento de diamante microcristalino, no entanto, com o aumento da percentagem de Ar no processo de crescimento, os filmes obtidos têm um tamanho de cristal mais reduzido ^[9].

Outro gás que pode ser, eventualmente, adicionado na mistura para a deposição de filmes de diamante é o oxigénio. Quando adicionado em quantidades mínimas pode levar a melhorias na qualidade do diamante produzido, suprimindo o crescimento de fases de carbono não-diamante ^[32,87,89]. Além disso, a temperatura do substrato pode ser consideravelmente reduzida e a densidade de nucleação aumentada ^[32,87]. Ainda sobre o oxigénio, a sua introdução na mistura gasosa conduz a taxas de crescimento mais elevadas ^[10,32].

A adição de hélio à mistura, já investigada, pode remediar as baixas taxas de crescimento provenientes da utilização de temperaturas baixas de filamento, condição necessária para certas finalidades^[80].

2.3.4. Pré-Tratamentos do Substrato

Como abordado no tópico anterior, a otimização das diversas condições de deposição tem influência direta no filme formado e na densidade e taxa de nucleação. No entanto, o parâmetro que mais influencia a nucleação, a adesão do filme de diamante e a rugosidade deste, são os pré-tratamentos efetuados no substrato antes de se proceder ao processo de deposição. Um pré-tratamento promove a modificação da superfície do substrato, tendo efeito ainda na qualidade, morfologia da superfície e dureza do filme obtido^[2]. Desta forma, é possível perceber a importância de uma boa preparação da superfície no processo de deposição.

Quando depositados filmes de diamante sobre substratos que não sejam do mesmo material, a densidade de nucleação é extremamente baixa quando não efetuada qualquer preparação superficial^[72], e a obtenção de uma boa adesão do filme ao substrato é bastante difícil de alcançar. Consequentemente diferentes procedimentos foram propostos com o intuito de melhorar estes dois fatores. Dos vários processos de tratamento de superfície para aplicações mecânicas podem-se destacar os seguintes:

- Abrasão da superfície com pó (partículas) de diamante por meio de polimento mecânico^[10,66];
- Agitação ultrassônica em suspensão de diamante^[10,66];
- Polarização elétrica^[32], Ataque com plasma CF₄^[66], Implantação de iões^[72].

A técnica mais simples e maioritariamente utilizada é o desgaste por abrasão do substrato com pós de diamante onde, o substrato é pressionado contra uma placa contendo pó de diamante. No entanto, este processo demora bastante tempo e tem uma dificuldade suplementar de ser executado em substratos com geometrias complexas, podendo apenas ser utilizado em superfícies planas^[32,72]. Outro método bastante utilizado é a agitação ultrassônica, sendo este mais suave que o anterior e não se limitando a substratos com superfícies planas. Além disso, a distribuição de partículas no substrato é mais uniforme. O processo dá-se submergindo a amostra num banho de limpeza por ultrassons com pó de diamante disperso num solvente orgânico (normalmente o metanol ou o etanol)^[32,72,90].

O tamanho do pó de diamante utilizado nestes pré-tratamentos influencia a densidade de nucleação do diamante^[13]. Este deve ser o mais reduzido possível, com vista a aumentar a incorporação de um maior número de pequenas partículas ou cristais na superfície da amostra^[67]. Estas partículas possibilitam a criação de zonas reativas para formar núcleos primários, que mais tarde irão servir de sementes para proporcionar, de forma preferencial, o crescimento do diamante^[32,67]. Além disso, com o incremento da rugosidade provocado pelas partículas de diamante que ficam na superfície, dá-se um aumento da superfície específica a ser revestida.

2.3.5. WC-Co – Complexidade de Efetuar Deposições Sobre este Material

O Carboneto de Tungstênio foi descoberto por Henri Moissan em 1893, no entanto o seu uso comercial foi limitado porque, apesar de possuir alta dureza, mostrou ser um material frágil. Mais tarde investigadores focaram-se em promover a tenacidade deste material. No final da década de 20, Karl Schroter combinou Cobalto (e Níquel) com pó de Carboneto de Tungstênio, por processos de compactação e sinterização, surgindo desta experiência um material mais resistente, designado então Carboneto de Tungstênio com Cobalto (WC-Co) ^[91]. Este metal duro de extrema importância possui atributos tais como elevada dureza, resistência ao desgaste e boa condutividade elétrica e química, e é empregue em: pastilhas de corte, algumas aplicações militares, peças que necessitam de alta resistência ao desgaste ^[92] e vedantes mecânicos.

Os vedantes utilizados na presente dissertação, como já abordado, são constituídos por este material. Apesar das suas boas características, com as contínuas e exigentes solicitações tribológicas a que um vedante está sujeito, foi estudado o revestimento das suas faces com diamante. Porém, a deposição de diamante em substratos de WC-Co apresenta grandes problemas no que concerne à adesão do filme, ficando esta prejudicada pelas tensões térmicas provocadas entre a diferença do valor do coeficiente de expansão térmica do diamante ($\alpha \sim 0.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e do WC-Co ($\alpha \sim 5.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ^[66,71]. Outro fator que causa problemas na adesão do filme é a existência do ligante Cobalto. A presença deste material na superfície e a sua interação com o carbono, estimula preferencialmente a formação de grafite (carbono sp^2) suprimindo ou retardando a nucleação do diamante (carbono sp^3) ^[2,78,93]. Nos casos onde existe a formação e acumulação de grafite no substrato, a qualidade do diamante depositado e as taxas de nucleação são inferiores, assim como a capacidade de adesão do filme ^[2]. Consequentemente, as interações Carbono-Cobalto devem ser suprimidas, sendo a remoção do Cobalto da superfície do substrato um passo importante antes de se efetuar o processo de deposição ^[67,93]. Existem uma série de técnicas utilizadas no tratamento superficial dos substratos de WC-Co, que possibilitam a remoção deste material ou a redução da sua concentração. Estas, além de diminuírem a formação de carbono sp^2 , também aumentam a rugosidade da superfície do substrato, característica que como referido anteriormente, melhora a qualidade de adesão ^[2]. O aumento da densidade de nucleação é também viável de atingir. Estas técnicas baseiam-se, principalmente, no ataque da superfície com agentes químicos, entre os quais se podem referir:

- peróxido de hidrogénio (H_2O_2) ^[67];
- ácido sulfúrico (H_2SO_4) ^[67];
- reagente “Murakami” ($10\text{g K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6) + 10\text{g KOH} + 100\text{ml H}_2\text{O}$) seguido de uma solução de ácido (1 ml 46-wt.% HNO_3 + 9 ml 30% m/v H_2O_2) ^[67];
- ácido caro (3 ml 96 wt.% H_2SO_4 + 88 ml 30% w/v H_2O_2) ^[93];
- água régia (mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico) ^[93].

A utilização de camadas intermédias são também viáveis e têm sido desenvolvidas com o propósito de funcionar como uma barreira para a difusão do cobalto durante a deposição do diamante ^[2,94,95]. Além disso, podem melhorar a densidade de nucleação do diamante e reduzir a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do diamante e do substrato ^[94,95]. Alguns autores, J.A Santos et

al. ^[2] e Manaud *et al.* ^[95], investigaram a utilização deste método com camadas intermédias de diferentes materiais (CrN, ZrN, ...), sendo que ambos os estudos evidenciaram melhorias na adesão dos filmes de diamante sobre os diversos materiais por eles utilizados ^[2,95].

2.4. Técnicas de Caracterização

Para o estudo dos filmes finos, são várias as técnicas que podem ser utilizadas para caracterizar a microestrutura e morfologia dos materiais, e as suas propriedades óticas, elétricas, térmicas e mecânicas. No caso dos filmes finos de diamante, utiliza-se, entre outras, a Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e a Espectroscopia de *Raman*, com o intuito de analisar a estrutura dos filmes e os cristais de diamante.

2.4.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscopy*) é um instrumento empregue no apoio à investigação científica, assim como no controlo da qualidade de certos materiais. Nela, o material a ser analisado é sujeito a um varrimento por um feixe de eletrões, normalmente intitulados de eletrões primários, sendo posteriormente recolhidos os sinais eletrónicos emitidos pelo material em estudo (chamados de eletrões secundários). Com a recolha destes sinais é gerada e apresentada a imagem da superfície do material num monitor, permitindo a visualização e posterior análise da superfície, sendo possível caracterizar micro-estruturalmente amostras (revestimentos, metais, cerâmicos) ^[96]. No caso de revestimentos de filmes finos, SEM é a técnica de caracterização mais útil e usual, sendo possível tirar ilações quanto à espessura dos filmes, análises da sua superfície, crescimento e contornos do grão e verificar a existência de impurezas ou defeitos. Acrescente-se que, com esta técnica, é exequível observar sinais de desgaste num filme de diamante ^[96] e realizar estudos de adesão do filme num determinado material. Um esquema de um microscópio SEM pode ser observado na Figura 23.

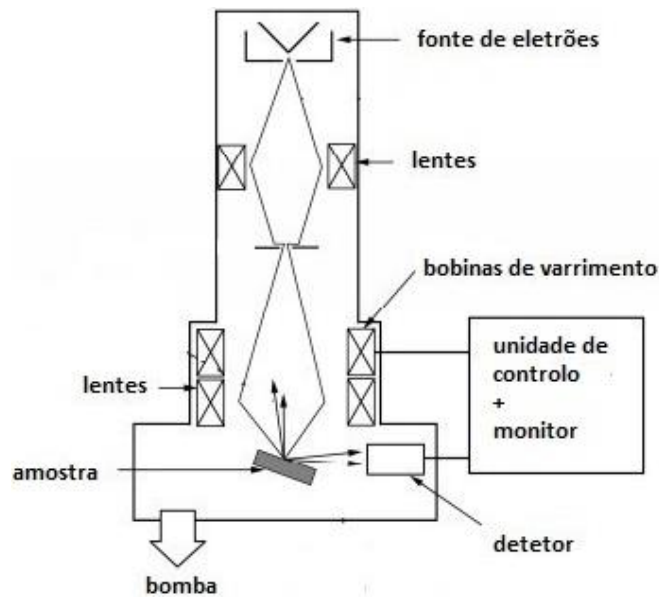


Figura 23 - Esquema de um microscópio SEM ^[49]

Com este método obtêm-se imagens de alta resolução, na ordem de alguns nanómetros, com uma ampliação bastante superior (entre 10x até 300000x) ao microscópio ótico. As imagens são obtidas a três dimensões, o que é útil para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra ^[96] e visualizar a interface substrato/revestimento em secções transversais ^[49].

2.4.2. Espectroscopia de Raman

A Espectroscopia *Raman* (esquema do equipamento demonstrado na Figura 24) é uma ferramenta de alta resolução utilizada para a caracterização de materiais e revestimentos em poucos segundos, fornecendo informações detalhadas sobre os níveis de energia dos materiais estudados. Esta técnica baseia-se na emissão de um feixe de luz monocromático na direção da amostra a ser caracterizada, o que leva a colisões elásticas e inelásticas entre os fótons e a superfície da amostra. São as colisões inelásticas que provocam as vibrações que serão posteriormente analisadas. As vibrações provocadas, são próprias de cristais particulares e são definidas por faixas de frequência e intensidade no espectro de *Raman*. Estas geram informações estruturais, químicas e de orientação, podendo definir e distinguir materiais e as suas fases com precisão.

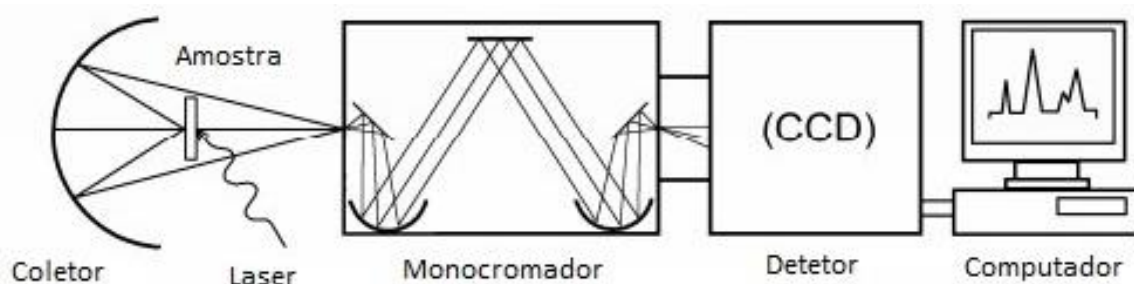


Figura 24 - Esquema de um equipamento de Espectroscopia Raman

No que respeita aos filmes finos de diamante depositados por CVD, esta técnica é extraordinariamente importante para a caracterização da sua estrutura e qualidade. Cada fase do carbono tem picos de *Raman* específicos, sendo este método capaz de identificar e distinguir as diferentes formas de carbono, tais como o diamante, a grafite, o carbono amorfo. O diamante, por exemplo, apresenta um pico característico a 1333 cm^{-1} atribuído ao carbono sp^3 [32,49], que pode ser observado na Figura 25.

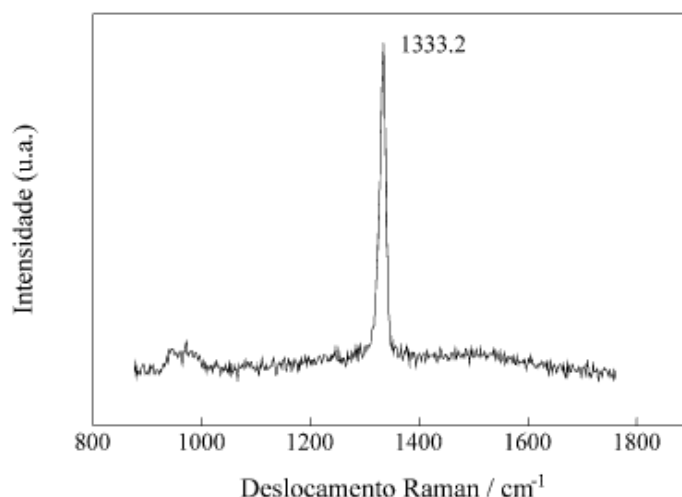


Figura 25 - Pico característico do diamante sp^3

A grafite dá origem, geralmente, a dois picos característicos, um a 1350 cm^{-1} (banda D) e outro a 1580 cm^{-1} (banda G) [32,49]. Outras fases de carbono estão também presentes no espectro e têm as suas próprias frequências, como por exemplo, o carbono amorfo a aproximadamente 1500 cm^{-1} e o diamante nanocristalino perto dos $1140\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$.

Um dos aspetos importantes desta técnica é o seu caráter não-destrutivo [97] e o facto da amostra a ser analisada requerer pouca ou mesmo nenhuma preparação [49]. É possível ainda analisar localmente apenas uma região mínima da amostra.

Com esta técnica e com auxílio à equação abaixo indicada, é possível obter a proporção de diamante (C_d) presente no filme, avaliando a sua qualidade. Esta proporção obtém-se dividindo a área dos picos de diamante pelo somatório de todas as áreas dos restantes picos presentes [98].

$$C_d = \frac{A_{\text{diamante}}}{A_{\text{diamante}} + \sum A_{\text{outras bandas}}} \times 100$$

3. Revestimento dos Vedantes e Caracterização

Com a finalidade de melhorar o desempenho e tempo de vida de vedantes mecânicos, estes dispositivos serão revestidos com diamante, material com elevada dureza, baixo coeficiente de atrito e alta resistência à corrosão. No entanto, estas melhorias só serão evidentes se todas as etapas precedentes à deposição propriamente dita forem corretamente respeitadas. Como abordado anteriormente, uma boa preparação superficial e a otimização das diversas condições de deposição são relevantes para um bom depósito de diamante, influenciando fortemente a nucleação e a adesão dos filmes ^[67].

As superfícies de quatro vedantes de Carboneto de Tungstênio com Cobalto irão ser depositados com diamante, sendo empregues os mesmos pré-tratamentos de superfície e condições de deposição. Um breve resumo do esquema do processo experimental é apresentado esquematicamente na Figura 26. Neste capítulo será exibido todo o procedimento experimental utilizado, com especial ênfase para os tratamentos superficiais e condições de deposição empregues no decorrer do processo. É possível observar diversas imagens (microscópio, SEM e *Raman*) da superfície dos vedantes com o decorrer dos métodos de tratamento e deposição utilizados.

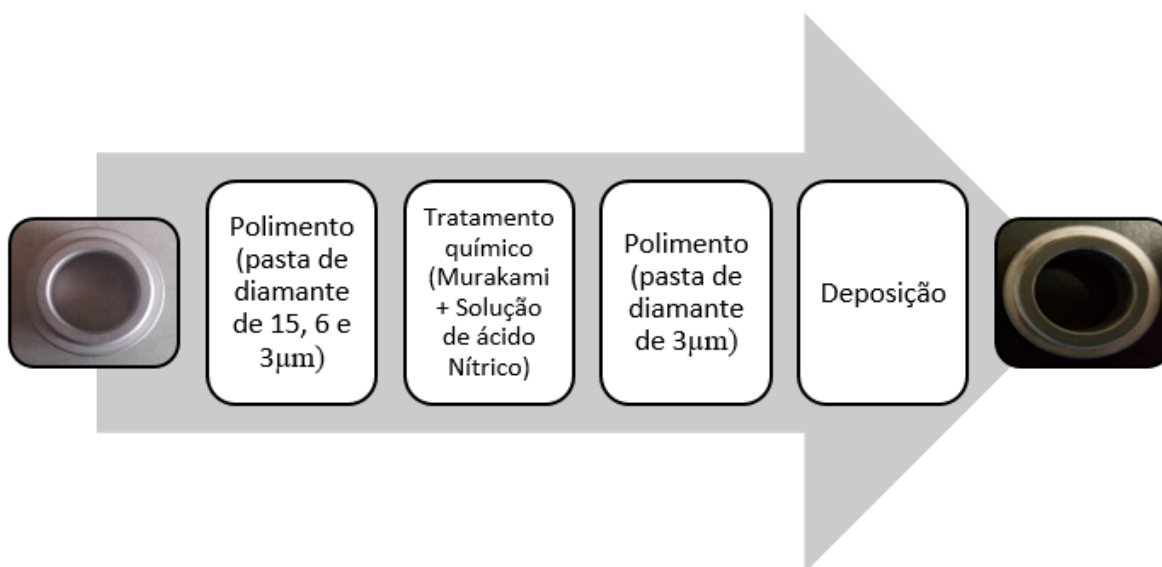


Figura 26 - Esquema do procedimento experimental efetuado

Na Figura 27 é possível observar o desenho técnico com as respetivas dimensões dos vedantes e a superfície de um deles antes de efetuados os diferentes tratamentos e o processo de revestimento.

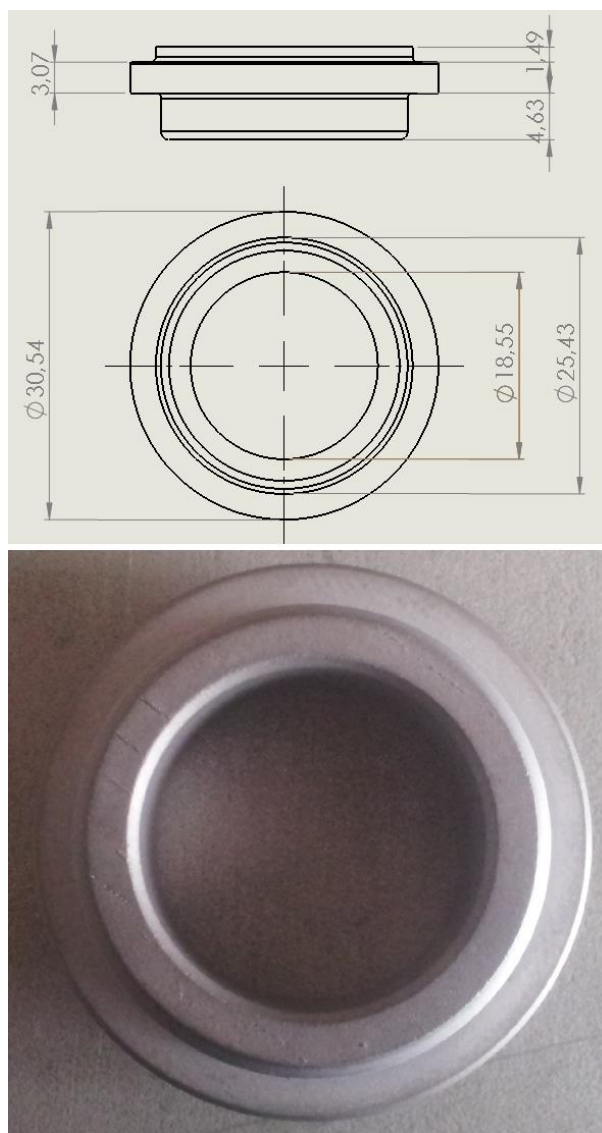


Figura 27 - Desenho técnico dos vedantes e o seu aspeto no estado inicial

3.1 Preparação das Amostras

3.1.1 Polimento

Dada a elevada rugosidade superficial dos vedantes e a falta de uniformidade da sua superfície, estas superfícies foram maquinadas com auxílio de uma retificadora de mesa horizontal rotativa *RotoPol-21* da *Struers*, com o objetivo de se obter uma superfície plana e homogénea.

O polimento das faces das amostras foi realizado através da colocação de pasta de diamante de 15 μ m sobre a superfície dos vedantes e efetuando uma pressão relativamente constante destes contra os pratos rotativos da mesa. Após o processo de polimento, as amostras foram limpas com etanol num banho por ultrassons durante 10 min., com o intuito de eliminar os resíduos presentes na superfície. O mesmo método de polimento foi repetido, no entanto com pasta de diamante de grão mais pequeno (6 μ m e 3 μ m), seguindo-se sempre a limpeza com ultrassons. Este tipo de polimento designa-se polimento gradual. A Figura 28 elucida este processo, sendo demonstrado as diferentes pastas de diamante utilizadas, a mesa rotativa e o método de a limpeza dos vedantes.



Figura 28 - Polimento das amostras com pasta de diamante com diferentes tamanhos de grão – a) pastas utilizadas (15 μ m, 6 μ m e 3 μ m) b) retificadora de mesa horizontal c) limpeza dos vedantes por ultrassons

Após este procedimento, as superfícies dos vedantes foram examinadas ao microscópio ótico. As imagens obtidas com diferentes ampliações e contrastes para os dois primeiros vedantes (amostra1 e amostra2), estão representadas nas Figura 29 e Figura 30. Na primeira figura são exibidas uma série de imagens de microscopia ótica de baixa ampliação (5x) e de alta qualidade (50x), obtidas por campo claro, campo escuro e por DIC, enquanto que na segunda são apresentadas somente as imagens de campo claro e DIC para as ampliações de 5x e 10x.

São observados alguns riscos na superfície de ambas as amostras, no entanto, considera-se que estas estão aptas para o passo seguinte. A dificuldade de aplicar uma pressão constante e em toda a área neste tipo de processo, faz com que a superfície não fique totalmente homogénea e isenta de riscos.

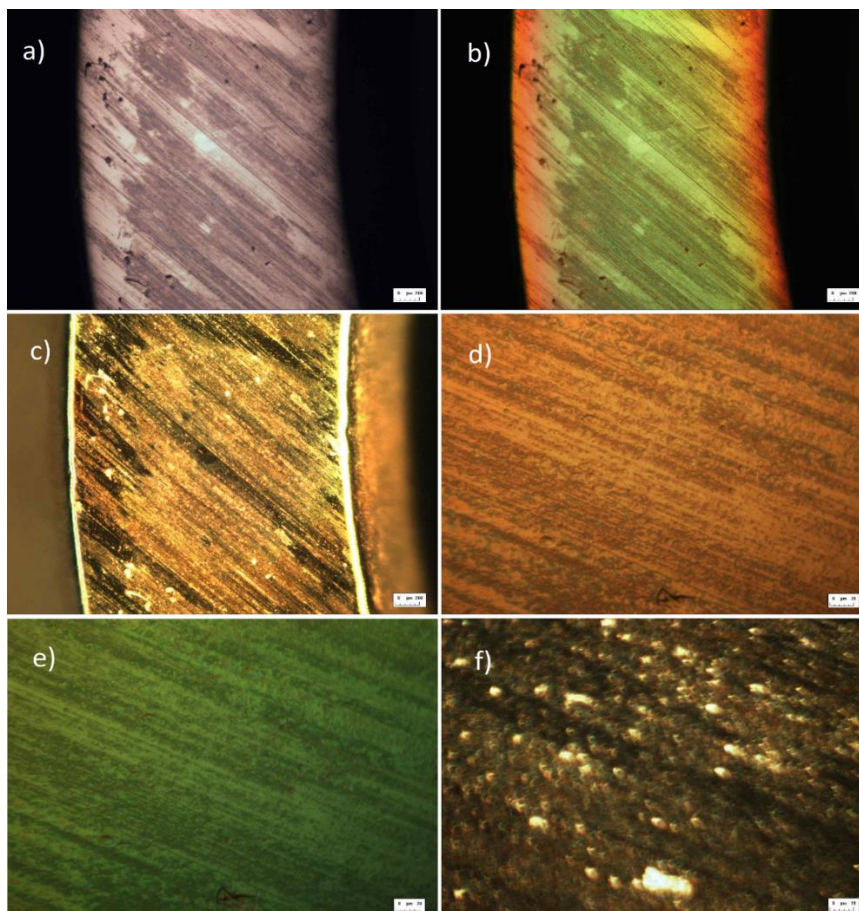


Figura 29 - Superfície da amostra 1 após polimento – a) campo claro b) DIC c) campo escuro d) campo claro e) DIC f) campo escuro

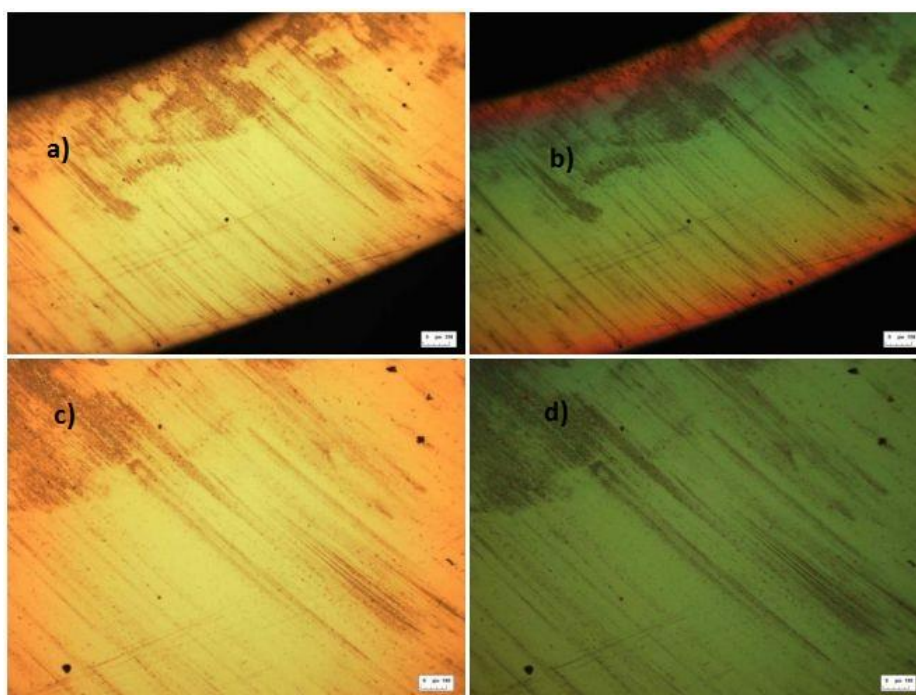


Figura 30 - Superfície da amostra 2 após polimento – a) campo claro b) DIC c) campo claro d) DIC

3.1.2 Tratamento Químico

Como já referido, deposições efetuadas sobre substratos de WC-Co têm grandes problemas de adesão do filme ao substrato, no entanto, com intuito do vedante cumprir com a sua função dentro do ambiente de trabalho por vezes agressivo em que está envolvido, é necessário garantir que esta seja otimizada. Deste modo, deve ser ativada a superfície dos grãos de Carboneto de Tungsténio e removido ou reduzida a concentração de cobalto da superfície dos vedantes, sendo estas atacadas quimicamente em duas etapas distintas ^[67].

Na primeira etapa, com o intuito de ativar a superfície dos grãos de Carboneto de Tungsténio, foi realizado um ataque químico com uma solução designada por “*Murakami*” (10g $K_3(Fe(CN)_6)$ + 10g KOH + 100ml H_2O) durante 6min. num banho por ultrassons à temperatura ambiente. Este ataque possibilita ainda um aumento da rugosidade superficial, também importante no processo de adesão.

Na segunda etapa, a fim de remover o Cobalto da superfície, foi utilizada uma solução de ácido nítrico (1 ml 46-wt.% HNO_3 + 9 ml 30% m/v H_2O_2) durante 10s ^[67,78,93]. A sua remoção ou diminuição da sua concentração evita que este se difunda para a superfície da amostra, retardando deste modo a nucleação do diamante.

As amostras foram limpas num banho de ultrassons em água destilada durante 15min., entre e no fim de ambos os tratamentos.

Na Figura 31 apresentam-se algumas etapas do processo de ataque químico realizado, sendo possível atentar alguns dos materiais utilizados nas soluções e as suas misturas, o ataque por “*Murakami*” e o ataque com a solução de ácido nítrico.

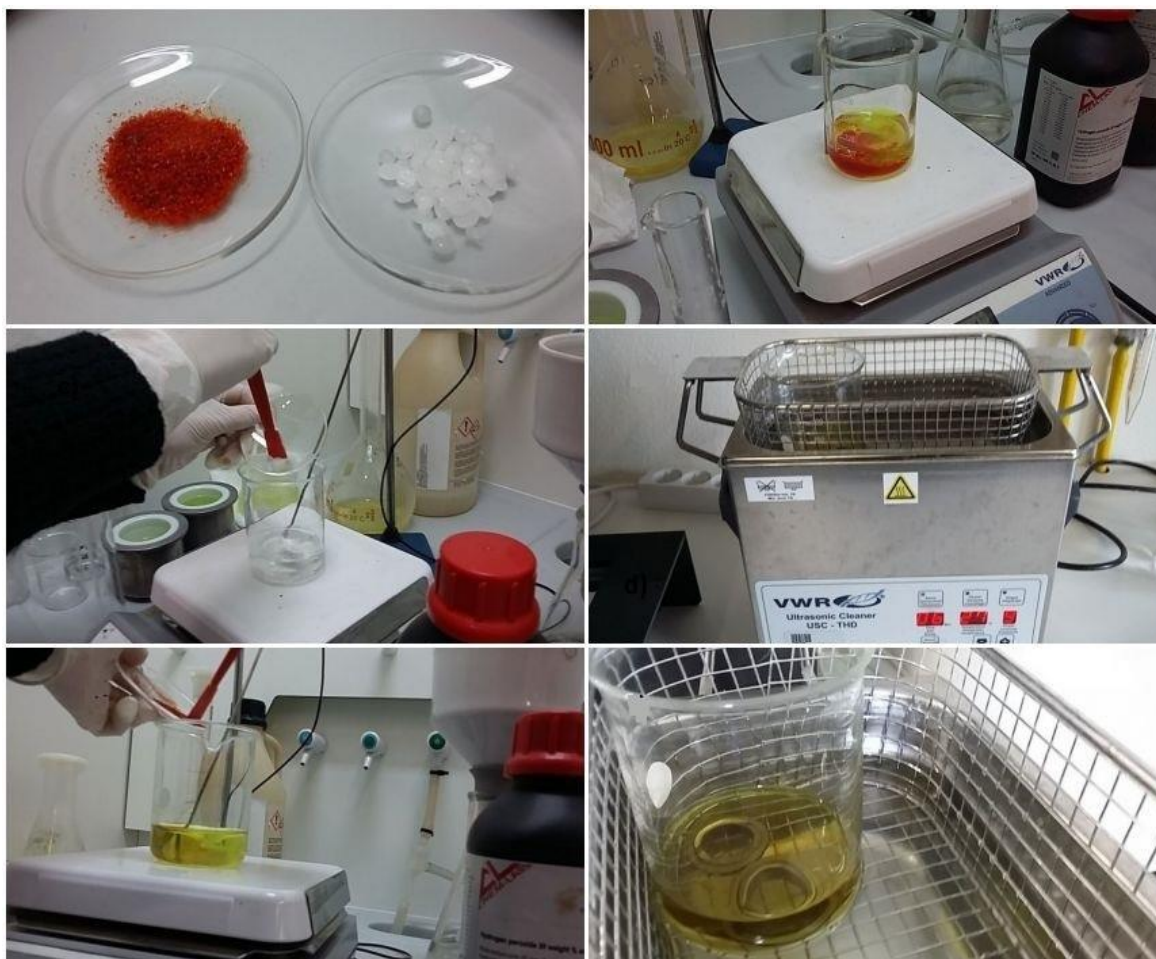


Figura 31 - Tratamento químico efetuado aos vedantes

Após o processo de tratamento químico, as superfícies dos dois primeiros vedantes (amostra1 e amostra2) foram novamente examinadas ao microscópio ótico, estando explicitas as imagens das superfícies obtidas na Figura 32 e na Figura 33. Na Figura 32 são apresentadas uma série de imagens de microscopia ótica de baixa ampliação (5x) e de alta ampliação (100x), obtidas por campo claro e por DIC. Na Figura 33 apresenta-se novamente as imagens obtidas por campo claro e por DIC, no entanto para as resoluções de 5x e 10x.

É possível observar que a superfície das amostras apresenta uma melhor homogeneidade e com um menor número de riscos quando comparadas com as imagens anteriores a este processo (Figura 29 e Figura 30).

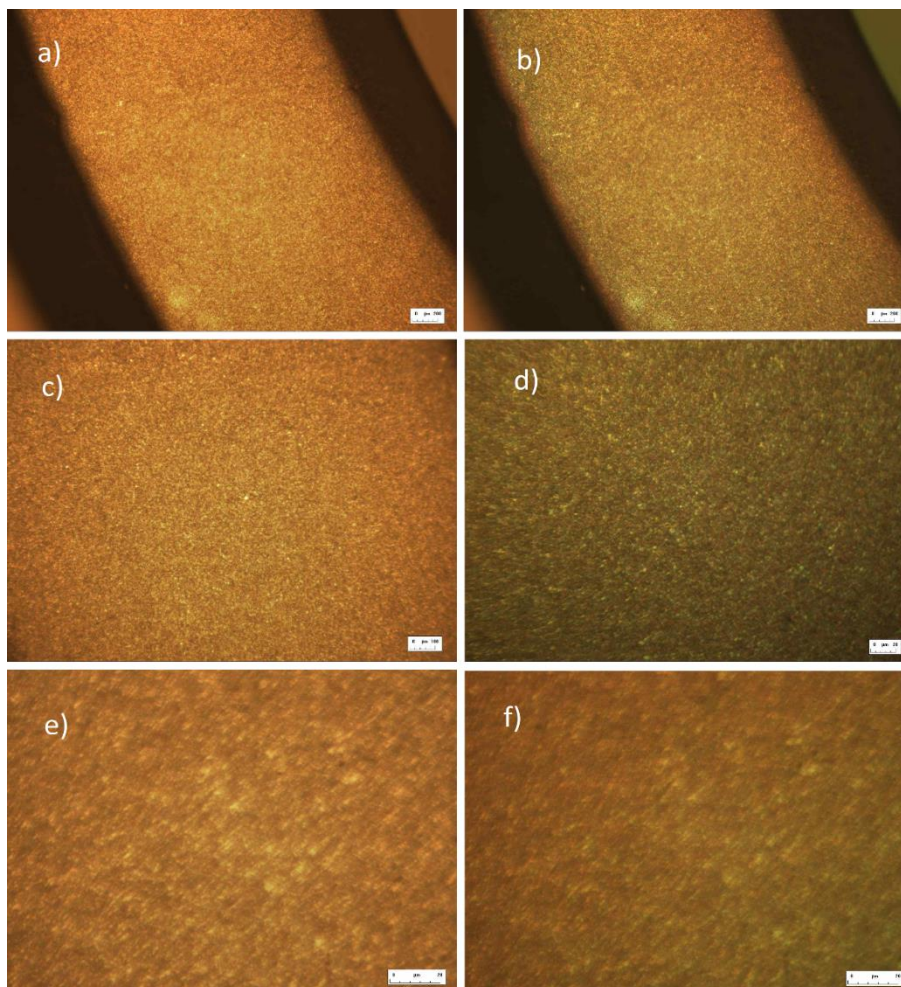


Figura 32 - Superfície da amostra 1 após efetuado o tratamento químico – a) campo claro b) DIC c) campo claro d) DIC 50x e) campo claro f) DIC

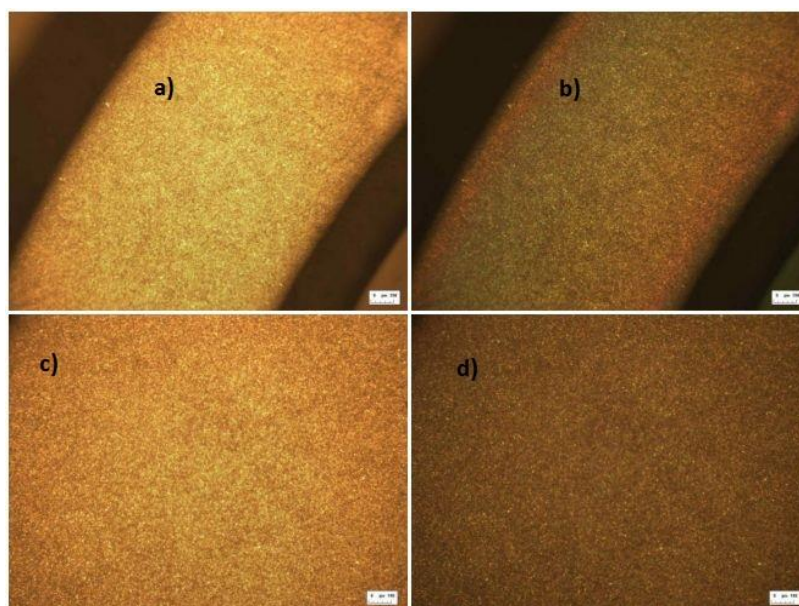


Figura 33 - Superfície da amostra 2 após efetuado o tratamento químico – a) campo claro b) DIC c) campo claro d) DIC

3.1.3 Pré-Tratamento Superficial

De modo a melhorar a nucleação do diamante, garantir uma melhor homogeneidade dos filmes e bons níveis de adesão, foi realizado um último pré-tratamento na superfície dos vedantes. Das várias técnicas existentes, a escolha recaiu na abrasão das superfícies dos substratos com pó de diamante sobre os pratos de uma retificadora de mesa horizontal rotativa (*RotoPol-21 Struers*). Esta etapa foi consumada de forma similar à etapa de polimento.

Primeiramente, o substrato foi limpo e isento de resíduos num banho de etanol em ultrassons durante 15min. Seguidamente, os vedantes foram riscados durante 25min. com partículas de diamante de 3 μ m, *DP-Paste M* (observada na Figura 34). Este processo permite a inclusão de sementes ou pequenos cristais de diamante na superfície dos vedantes, que vão agir como locais de crescimento preferencial do diamante. O incremento da rugosidade, provocado pelos cristais que ficam incrustados na superfície, provoca o aumento da superfície específica a ser revestida, característica que otimiza a adesão. Por último, foi efetuada uma nova etapa de limpeza semelhante à anterior, com a finalidade de remover as partículas de diamante que não ficaram incorporadas no substrato.



Figura 34 - Pasta de 3 μ m utilizada no processo de pré-tratamento superficial

Os vedantes foram, uma última vez, analisados ao microscópio, sendo exibidas seguidamente imagens das suas superfícies (amostra1 e amostra2) na Figura 35 e na Figura 36. E ambas as figuras são apresentadas uma série de imagens de microscopia ótica de baixa ampliação (5x) e de alta qualidade (50x), obtidas por campo claro e por DIC.

Apesar de se observar, ainda, a presença de alguns riscos na superfície de ambas as amostras, considera-se que estas estão aptas para o processo de deposição.

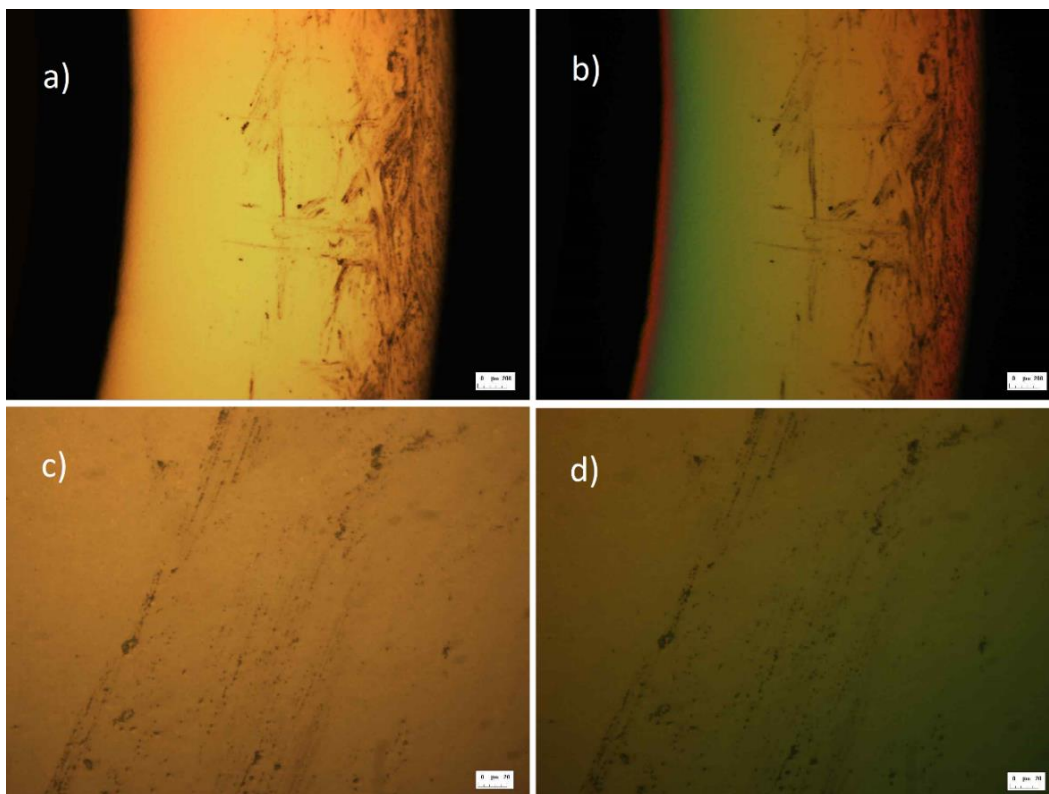


Figura 35 - Superfície da amostra 1 após abrasão da superfície - a) campo claro b) DIC c) campo claro d) DIC

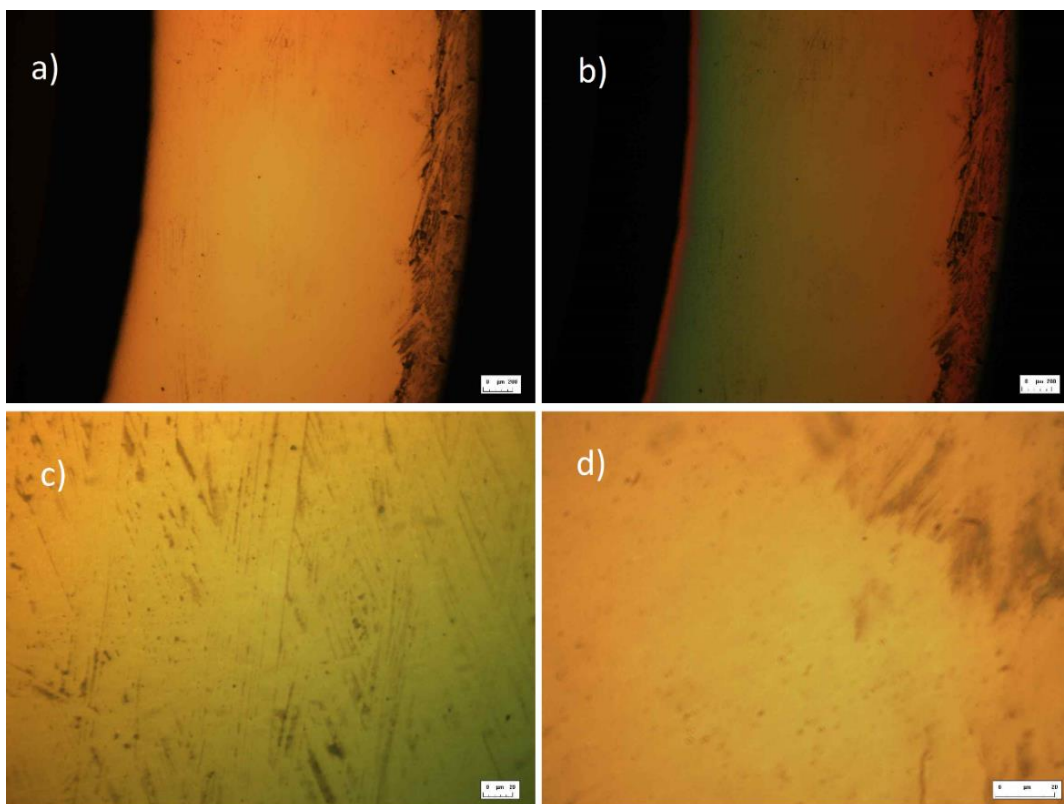


Figura 36 - Superfície da amostra 2 após abrasão da superfície - a) campo claro b) DIC c) campo claro d) DIC

3.2. Rugosidade dos Filmes Após Pré-tratamentos Efetuados

Depois de realizados todos os pré-tratamentos, a rugosidade superficial dos vedantes foi avaliada, visto ser um parâmetro importante de analisar em ferramentas sujeitas a aplicações tribológicas. Esta é uma medida das variações do relevo (irregularidades) de uma superfície e foi avaliada com auxílio a um rugosímetro. São duas as componentes mais importantes que se podem medir com este aparelho, a rugosidade média (R_a) e a rugosidade total (R_t). A rugosidade média é determinada em função da linha média do perfil de rugosidade. A diferença entre o pico mais alto e a depressão mais baixa no comprimento de avaliação nomeia-se de rugosidade total [99].

O aparelho utilizado para medir a rugosidade superficial dos vedantes, foi um rugosímetro *Hommel Tester T1000 E* situado no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, sendo os valores obtidos apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Rugosidade superficial dos vedantes (amostra 1 e amostra 2)

	Amostra 1	Amostra 2
R_a (μm)	0.075	0.093
R_t (μm)	0.916	0.910

3.3. Processo de Deposição

Após todas as etapas realizadas e concluídas, os vedantes estão aptos para serem colocados no reator a fim de se realizar a deposição de diamante. O método utilizado foi, como abordado ao longo da dissertação, a Deposição Química na Fase Vapor assistida por Filamento Quente (HFCVD) com auxílio a um reator desenvolvido no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro [100] que pode ser observado na Figura 37.

Resumidamente, este método engloba os seguintes passos: o/s filamento/s são colocados no porta-filamentos, limpos com acetona e situados a uma determinada distância do substrato a ser depositado. Este é colocado no porta-substratos e deve estar centrado com os filamentos. De seguida, a tampa do reator é fechada e é realizado vácuo no seu interior, com auxílio a uma bomba, até este ficar com pressões na ordem dos 1.1×10^{-2} Torr. Após o vácuo efetuado, uma mistura de gases, em determinadas quantidades, é introduzida no interior do reator através de várias linhas de gás. Neste momento, a pressão no interior do reator é elevada até aos 30 Torr com ajustes na válvula de vácuo e na unidade de controlo, sendo posteriormente ligada uma fonte de corrente. É necessário salientar que são ligadas linhas de água com o propósito de refrigerar a câmara do reator. A corrente que passa nos filamentos é aumentada gradualmente até determinado valor, dependendo este do material do substrato e do filamento, mistura gasosa e tipo de características do filme a depositar. É então ocorrida a deposição do diamante, demorando um tempo específico consoante o tipo de filme de diamante a ser depositado. Depois desta finalizada, é executado o procedimento inverso. A fonte de corrente é gradualmente diminuída e a introdução de gases é cessada. A válvula de vácuo da bomba é fechada e a pressão no interior da bomba retorna à pressão atmosférica (760 Torr), altura em que se abre a tampa do reator.



Figura 37 - Reator utilizado no processo

Foi adotado o revestimento multicamada devido às suas vantagens óbvias anteriormente referidas. Desta forma, duas camadas de diamante foram depositadas na superfície dos vedantes, uma de diamante microcristalino e posteriormente uma de diamante nanocristalino. De salientar, que foram efetuadas duas deposições com as mesmas condições, cada uma delas com dois vedantes e uma amostra de Silício (apenas na primeira deposição) no interior do reator. Esta foi colocada no interior do reator para posteriormente investigar o depósito de diamante neste material, que é mais propício a uma boa deposição. Foram efetuados os mesmos processos de pré-tratamentos descritos anteriormente a todos os quatro vedantes. Já a amostra de Silício apenas foi riscada com pequenas partículas de diamante durante 5 min.

Na Tabela 2 estão indicadas as condições utilizadas no processo de crescimento dos filmes.

Tabela 2 - Condições de crescimento dos filmes de diamante no reator HFCVD

	Vedante 1 e 2 1° Deposição Camada Microcristalina	Vedante 1 e 2 1° Deposição Camada Nanocristalina	Vedante 3 e 4 2° Deposição Camada Microcristalina	Vedante 3 e 4 2° Deposição Camada Nanocristalina
Fluxo gasoso (sccm)	200	200	200	200
CH₄ (sccm)	2	2	2	2
H₂ (sccm)	198	34	198	34
Ar (sccm)	0	164	0	164
Distância filamento substrato (mm)	8	8	8	8
Intensidade corrente	24V x 43A	22V x 35A	30V x 32A	25V x 33A
Pressão (Tor)	30	30	30	30
Tempo de deposição (h)	3	5	3	5
Temperatura do substrato (°C)	500	375	450	375

Para ambas as deposições, foram utilizados 5 filamentos de tântalo dispostos no plano horizontal, com cerca de 100 mm de comprimento e 0.20 mm de diâmetro. O espaçamento entre filamentos foi de 10 mm, sendo estes colocados no porta-filamentos, limpos com acetona e posicionados a 8 mm da face dos vedantes a revestir. O crescimento foi realizado a uma pressão constante de 30 Torr e com um fluxo de gás total de 200 sccm.

Para a obtenção do revestimento multicamada as restantes condições foram alteradas, consoante a camada a depositar (MCD ou NCD). Para a primeira camada, microcristalina, foi utilizada uma mistura de H₂ (198 sccm) e CH₄ (2 sccm), com um tempo de deposição de 3h. A temperatura do substrato foi de aproximadamente 500°C e a potência de 24V x 43A, para a primeira deposição, e de aproximadamente 450°C e 30V x 32A para a segunda. Após 3 horas, foi alterada a mistura de gases com o objetivo de depositar a segunda camada de diamante, nanocristalino, por cima da camada depositada anteriormente. Foi introduzido na mistura anterior o Árgon, sendo a presença deste gás favorável para o crescimento de filmes com tamanho de grão de diamante inferior. No entanto, a sua introdução causa, normalmente, a diminuição da taxa de crescimento do filme, o que pode ser resolvido aumentando o tempo de deposição. Este foi de 5h e as concentrações da mistura gasosa foram: H₂ (34 sccm), CH₄ (2 sccm) e Ar (164 sccm). A temperatura do substrato foi de aproximadamente 375°C e a potência de 22V x 35A, para a primeira deposição, e de aproximadamente 375°C e 25V x 33A para a segunda. A temperatura do substrato quando adicionado Ar à mistura foi reduzida para diminuir a probabilidade de deposição de grafite [86]. De referir que, o termopar utilizado para medir a temperatura do substrato se encontra numa posição um pouco afastada da superfície a revestir, recaindo desse facto as menores temperaturas obtidas em comparação com as referidas na literatura.

Na Figura 38 é possível observar algumas imagens do decorrer do processo de deposição e na Figura 39 podemos examinar o aspeto das amostras (vedantes e Silício) após a deposição e dos mesmos vedantes depois de uma limpeza de 15 min. num banho por ultrassons com etanol.

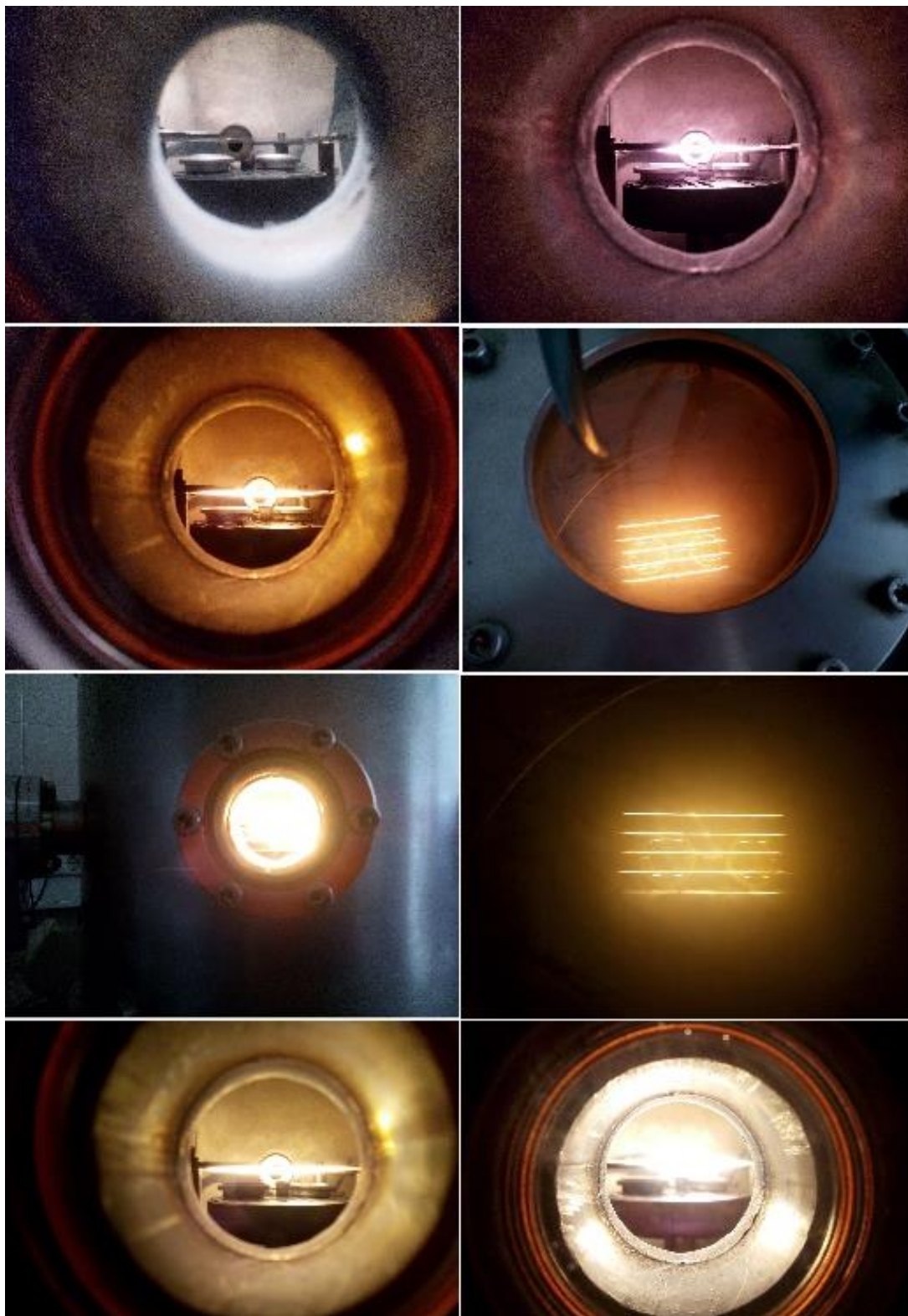


Figura 38 - Processo de deposição por HFCVD

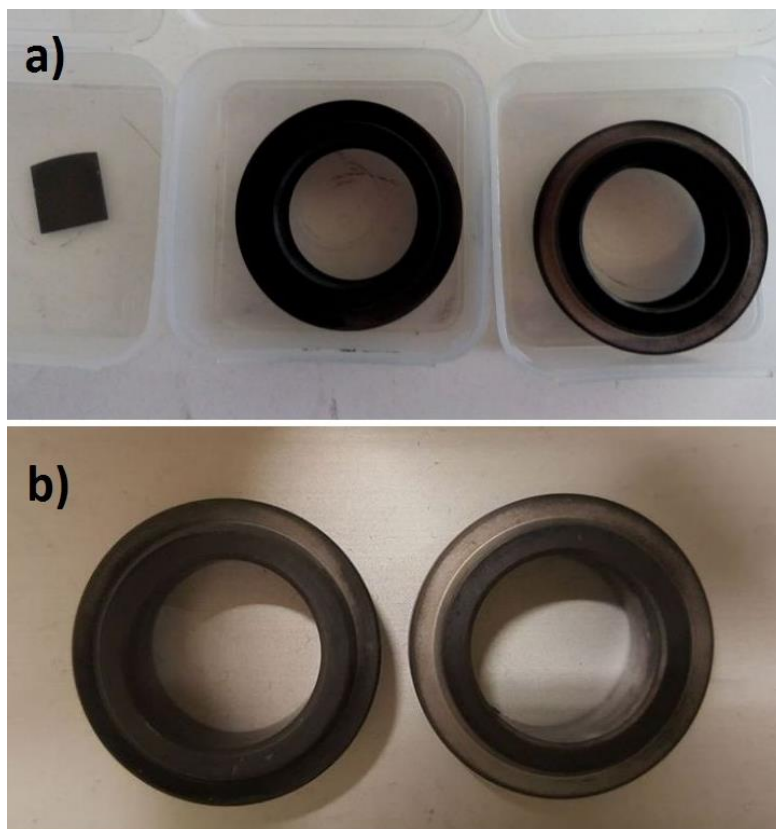


Figura 39 - Aspeto dos vedantes – a) após o processo de deposição do diamante (vedantes e amostra de Silício) b) após realizada uma limpeza por ultrassons posterior ao processo de deposição do diamante

3.4. Rugosidade dos filmes Após Deposição

Consumado o processo de deposição, a rugosidade superficial das 4 amostras foram novamente medidas, estando os valores representados na Tabela 3.

Tabela 3 - Rugosidade superficial dos vedantes

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
$R_a (\mu m)$	0.077	0.072	0.078	0.077
$R_t (\mu m)$	0.19	0.17	0.2	0.17

Comparativamente aos valores de rugosidade obtidos antes do processo de deposição (anteriormente, só foram medidas as rugosidades dos vedantes utilizados na primeira deposição, sendo as conclusões apenas retiradas consoante a comparação dos valores desses dois empanques) é possível observar uma diminuição dos valores de rugosidade total da superfície dos vedantes. Quanto aos valores da rugosidade média, estes foram semelhantes aos valores anteriormente obtidos, ainda que, seria de esperar um breve decréscimo desse valor numa superfície depositada com diamante nanocristalino. A não evidência desse decréscimo poderá ser fruto da deposição de um filme multicamada e não apenas de uma camada nanocristalina.

3.5. Análise por SEM

Posteriormente, as amostras provenientes das duas deposições foram examinadas através de Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM), a fim de estudar a morfologia da superfície, homogeneidade e tamanho dos cristais depositados. As imagens SEM retratadas de seguida, foram obtidas com auxílio do aparelho “Vega 3 SEM” da Tescan, situado no Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Na Figura 40 são apresentadas duas imagens SEM (ampliação x8k) da superfície dos vedantes depositados na primeira deposição. As imagens não são esclarecedoras da presença de um filme de diamante, no entanto, é possível observar a presença de alguns cristais de diamante mal definidos e desordenados.

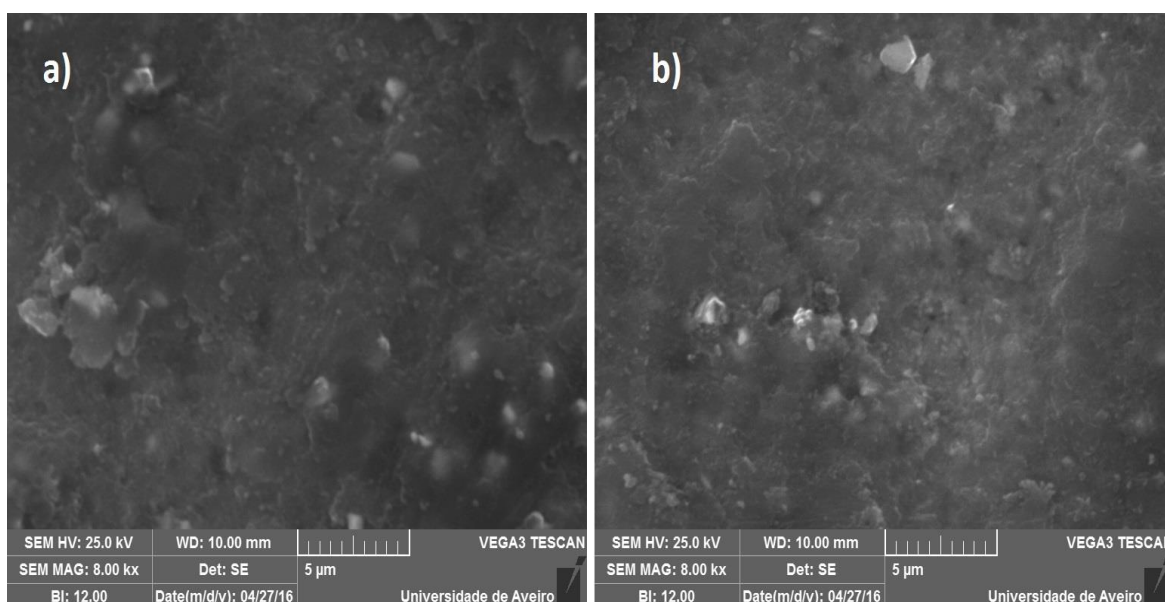


Figura 40 - Imagens SEM dos vedantes, 1ª deposição – a) vedante 1 x8k b) vedante 2 x8k

Na Figura 41 é exibida a superfície da amostra de Silício colocada no interior do reator na primeira deposição, com uma ampliação de x2.5k. É observado um filme homogéneo e a presença de vários grãos de diamante bem definidos e salientes. Contrariamente à Figura 40, é possível concluir que, como retratado na literatura e na presente dissertação, os filmes de diamante crescem preferencialmente em substratos constituídos por Silício quando comparados a substratos de Carboneto de Tungsténico com Cobalto.

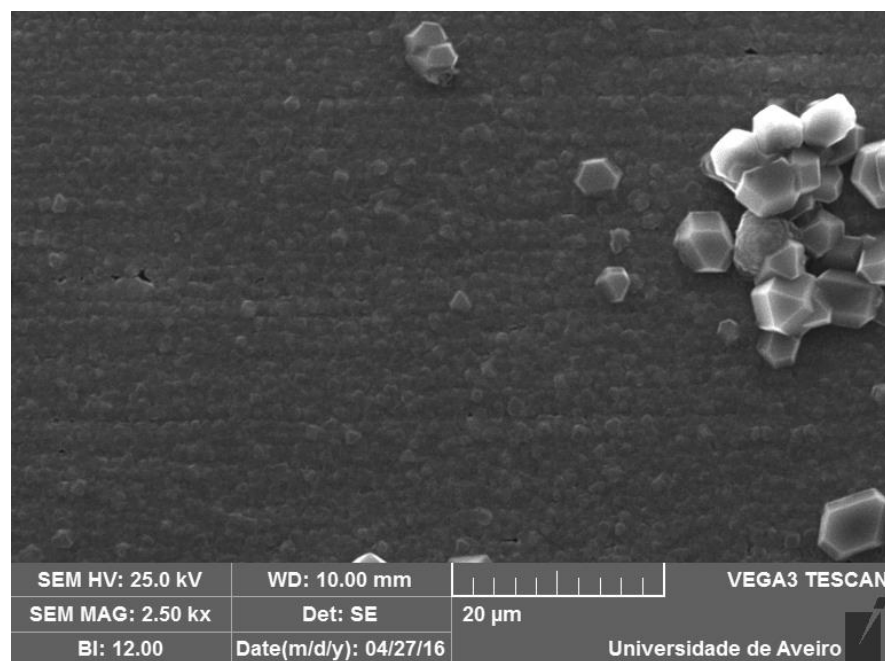


Figura 41 - Imagem SEM do Silício depositado com diamante, primeira deposição

Relativamente aos vedantes depositados na segunda deposição, verifica-se através da imagem SEM observada na Figura 42 (ampliação de x300) a presença de um filme de diamante homogéneo, coalescente (filme fechado) e de boa qualidade. É possível notar também a presença de fases não-diamante.

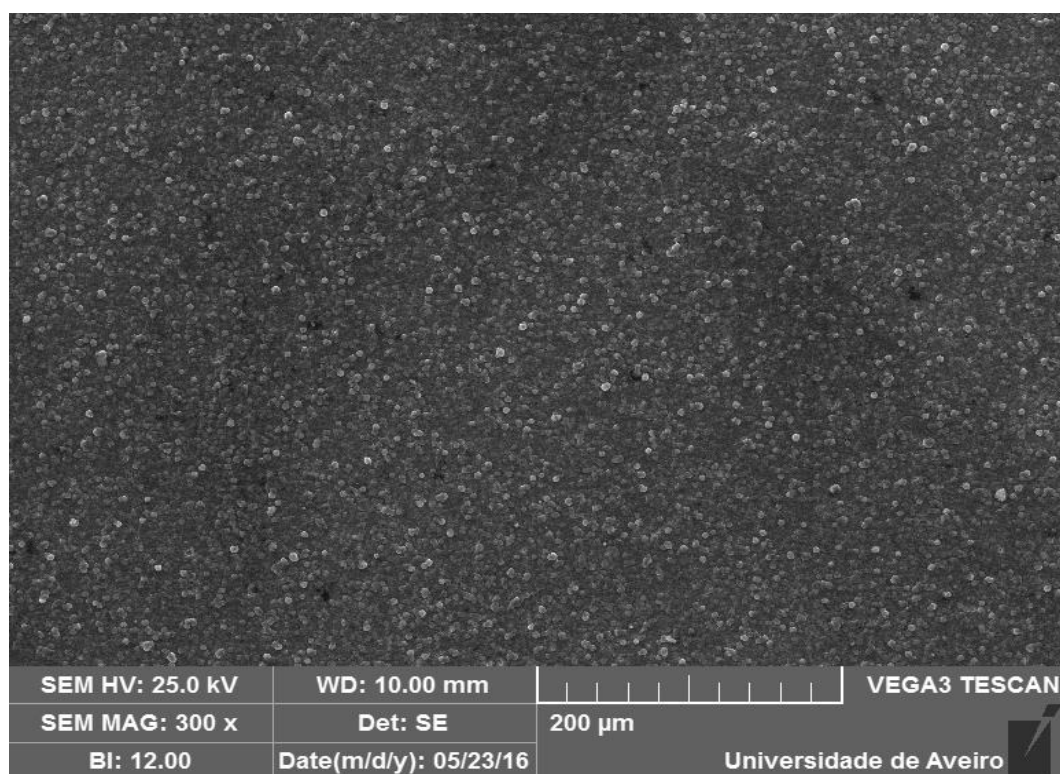


Figura 42 - Imagens SEM do vedante 3, 2ª deposição - x300

Na Figura 43 são representadas quatro imagens SEM, com duas ampliações diferentes, da superfície das amostras depositados na segunda deposição. Na ampliação de x1k observa-se de forma mais evidente a presença de um filme uniforme e coalescente, com os grãos de diamante a apresentarem-se bem definidos e com tamanho variável, sendo este fenómeno recorrente da deposição multicamanda de diamante microcristalino e nanocristalino. No entanto, a grande maioria dos cristais têm tamanhos reduzidos proveniente da deposição de diamante nanocristalino na camada superior. Com uma ampliação superior das superfícies dos vedantes (x8k) manifesta-se mais a presença de grãos de diamante bem definidos de dimensão reduzida. Estas duas imagens permitem estimar o tamanho aproximado dos cristais de diamante. Fazendo uma média, é possível reparar em “bolas” na ordem dos 3 μm , sendo que cada “pontinho” existente no seu interior, que representa os grãos de diamante, tem cerca de 100 nm (filme de diamante nanocristalino depositado na superfície dos vedantes).

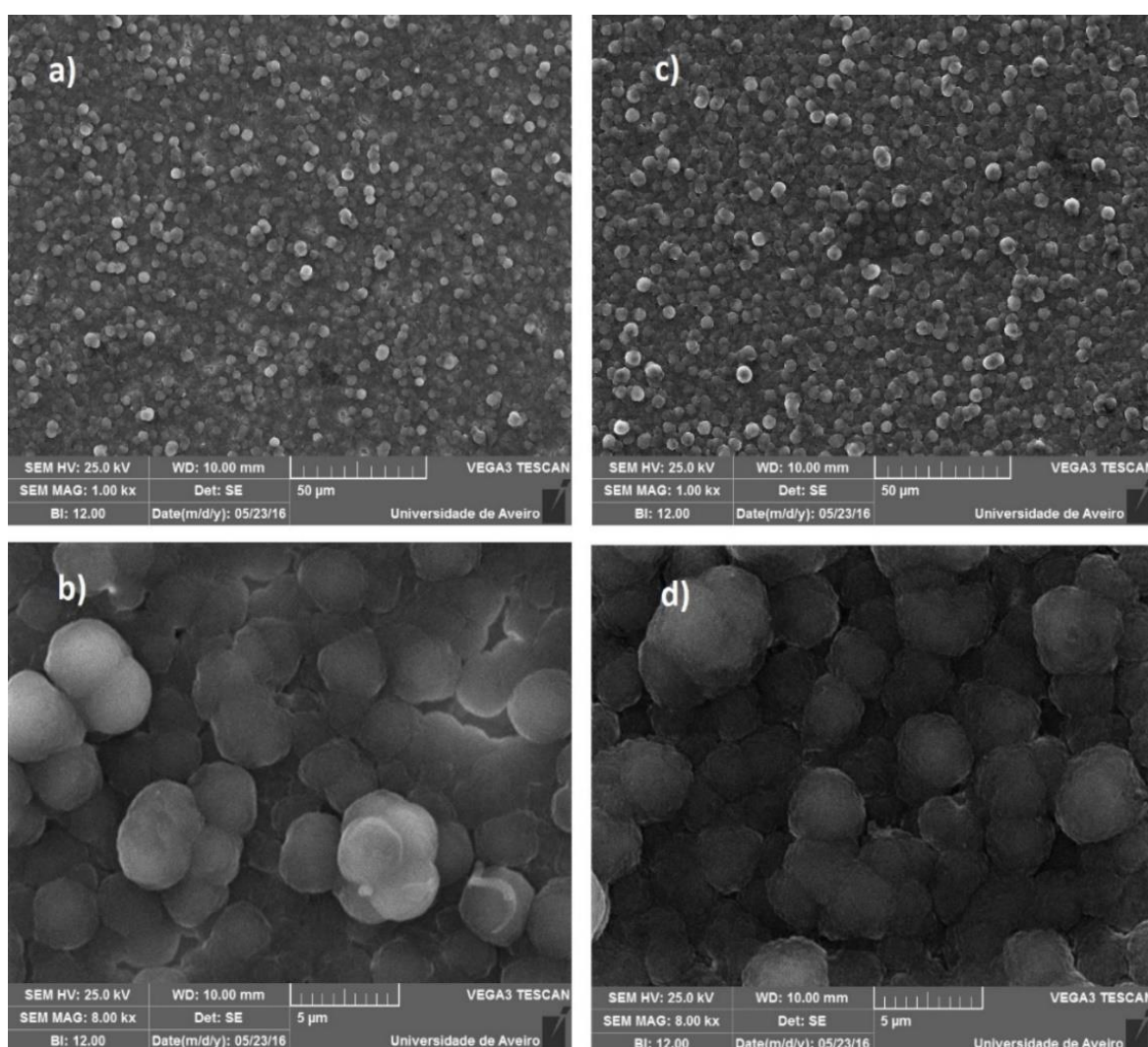


Figura 43 - Imagens SEM dos vedantes, 2ª deposição – a) vedante 3 x1k b) vedante 3 x8k c) vedante 4 x1k d) vedante 4 x8k

Na Figura 44 é possível observar as diferenças entre o filme formado no bordo interior e no bordo superior do vedante. Constata-se a presença de grãos de diamante em ambos os bordos dos vedantes, apresentando um filme fechado, no entanto verifica-se uma mudança na morfologia do filme, resultante das diferenças de temperatura a que se encontrava a amostra nos diferentes locais aquando a deposição. É notável a presença de um filme bastante homogêneo no bordo interior (que se encontrava a uma menor temperatura, por estar situado a uma maior distância dos filamentos) podendo-se questionar se não seria desejável a utilização de uma temperatura inferior do substrato (apesar da literatura evidenciar que não se devem utilizar temperaturas de substrato tão reduzidas). Também a temperatura neste local do vedante seria mais constante durante o processo de deposição, uma vez que não estava afetada de forma tão direta pela temperatura dos filamentos. A dificuldade de obtenção de uma temperatura uniforme do substrato devido à falta de um controlo da temperatura dos filamentos no reator utilizado foi uma dificuldade suplementar durante as deposições.

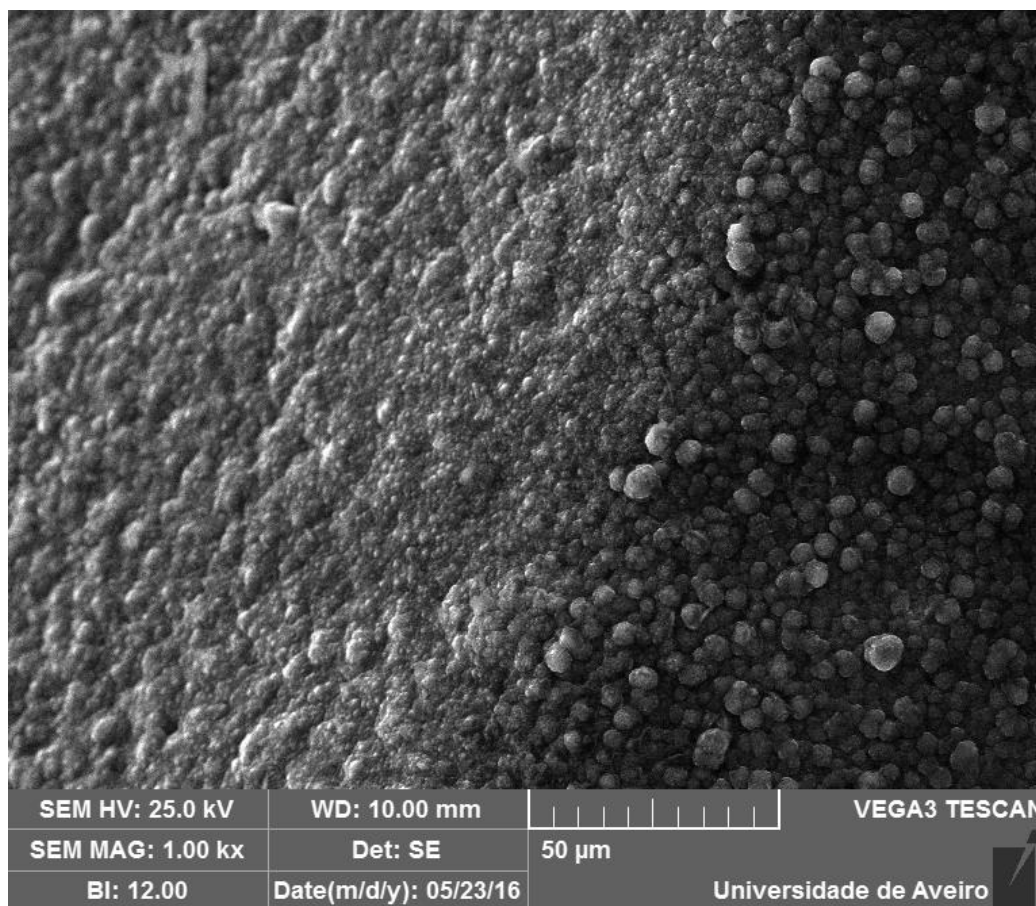


Figura 44 - Imagem SEM vedante 4, 2ª deposição - transferência do bordo interior para o bordo superior x1k

Por fim, na Figura 45 é apresentado uma ampliação do bordo interior dos vedantes revestidos na segunda deposição (x2k para o vedante 3 e x8k para o vedante 4). Presencia-se um filme fechado e de boa qualidade, com cristais de diamante pequenos e bem definidos.

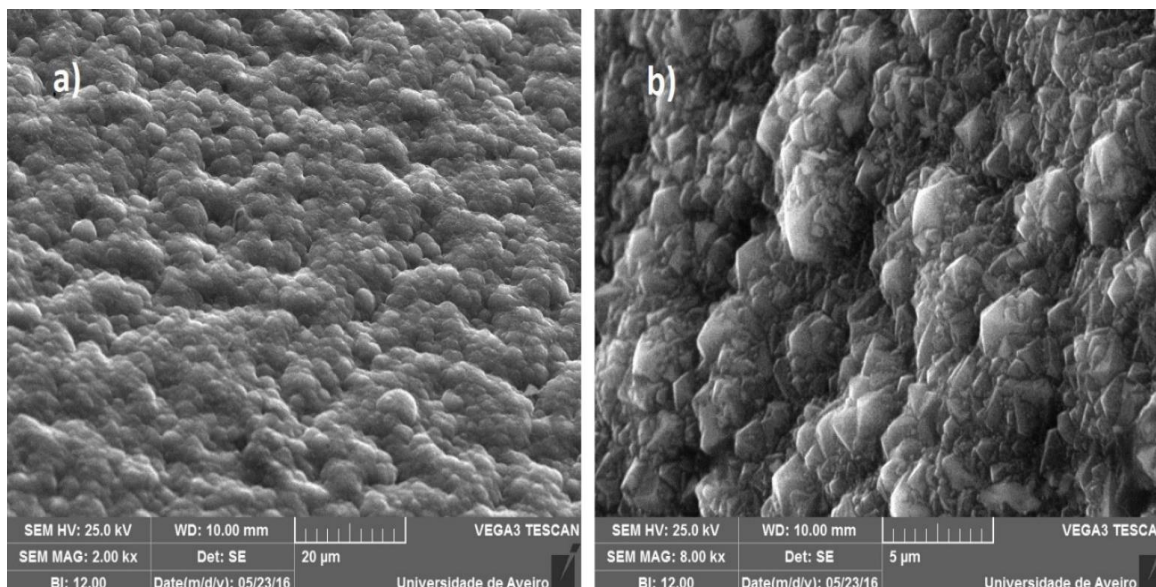


Figura 45 - Imagens SEM vedantes, 2ª deposição – bordo interior - a) vedante 3 x2k b) vedante 4 x8k

Na Figura 46 é possível observar uma imagem SEM de um filme de diamante nanocristalino obtido com elevada concentração de Ar e depositado na superfície de uma pequena placa de Silício, incluída num estudo desenvolvido por J. Santos *et al.* [9]. Deste estudo foram retiradas as percentagens de gases da mistura gasosa inserida no reator para a deposição de ambas as camadas (nanocristalina e microcristalina) na superfície dos vedantes. No entanto, tanto o material do substrato como as restantes variáveis de deposição utilizados nesse ensaio foram diferentes das utilizadas na presente dissertação (exceto a pressão de deposição) e as deposições foram efetuadas em separado (MCD e NCD) e não em multicamada. Comparando o filme em análise com as imagens observadas anteriormente, principalmente a Figura 42, é possível verificar algumas correspondências. No entanto, verifica-se que o filme obtido no artigo é mais homogéneo e com menores variações no tamanho de grão. Uma explicação centra-se no facto do crescimento de filmes de diamante ser mais propício de ocorrer em substratos de Silício, devido à semelhança da sua estrutura química e coeficiente de expansão térmica em relação ao diamante. Além disso, como apenas foi depositada uma camada de diamante nanocristalino e não um revestimento multicamada, os grãos depositados apresentam um tamanho mais uniforme. Também o tempo de deposição e a distância do filamento ao substrato, assim como a massa da amostra e as restantes condições de deposição, influenciam a morfologia e a qualidade do filme, daí as diferenças verificadas.

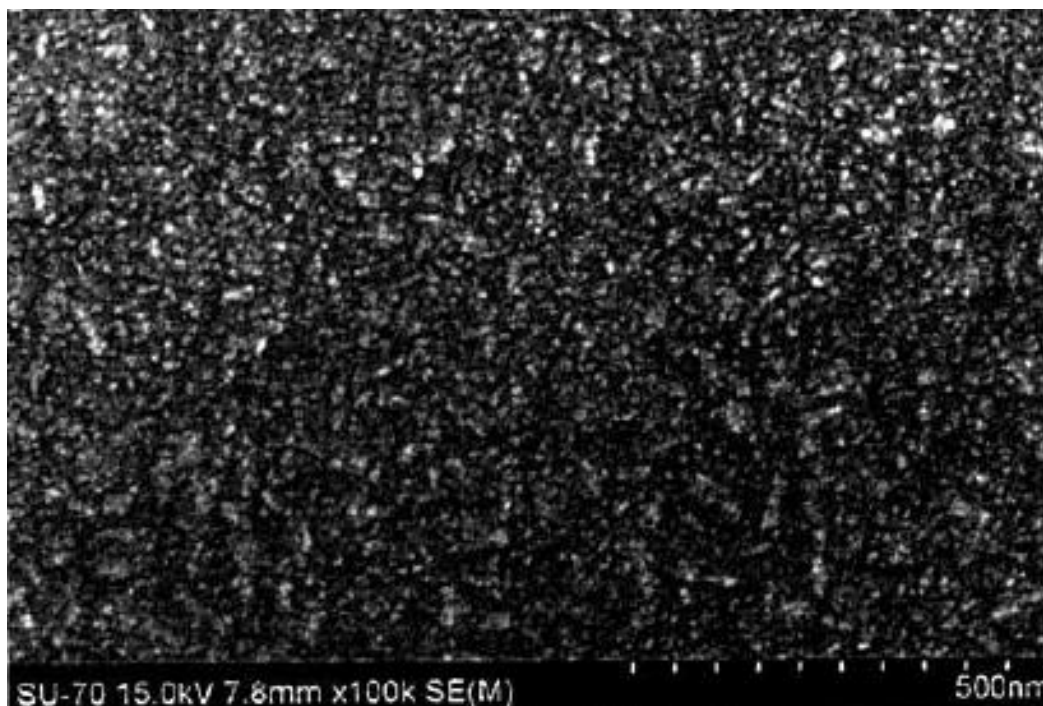


Figura 46 - Imagem SEM de um filme de diamante nanocristalino depositado sobre uma placa de silício [9]

Todas as imagens SEM representadas anteriormente dos filmes de diamante depositados sobre a superfície dos vedantes da segunda deposição apresentam um filme de qualidade com grãos de diamante bem definidos.

3.6. Análise por Espectroscopia de *Raman*

Depois de analisadas as imagens das superfícies dos vedantes obtidas a partir de SEM, estas foram examinadas por Espectroscopia de *Raman*, sendo apresentados de seguida os espectros obtidos. É possível avaliar a qualidade do filme e a quantidade de diamante sp^3 presente na amostra em comparação com as outras fases desordenadas de carbono também presentes. O aparelho utilizado foi um *Horiba Jobin Yvon 800HR* situado no Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Este foi operado à temperatura ambiente numa configuração de *backscattering*, usando uma linha de excitação de 441,6 nm, desde os 1000 até 2000 cm^{-1} com uma ampliação de 100x e um spot de 1 *micron*.

Primeira Deposição

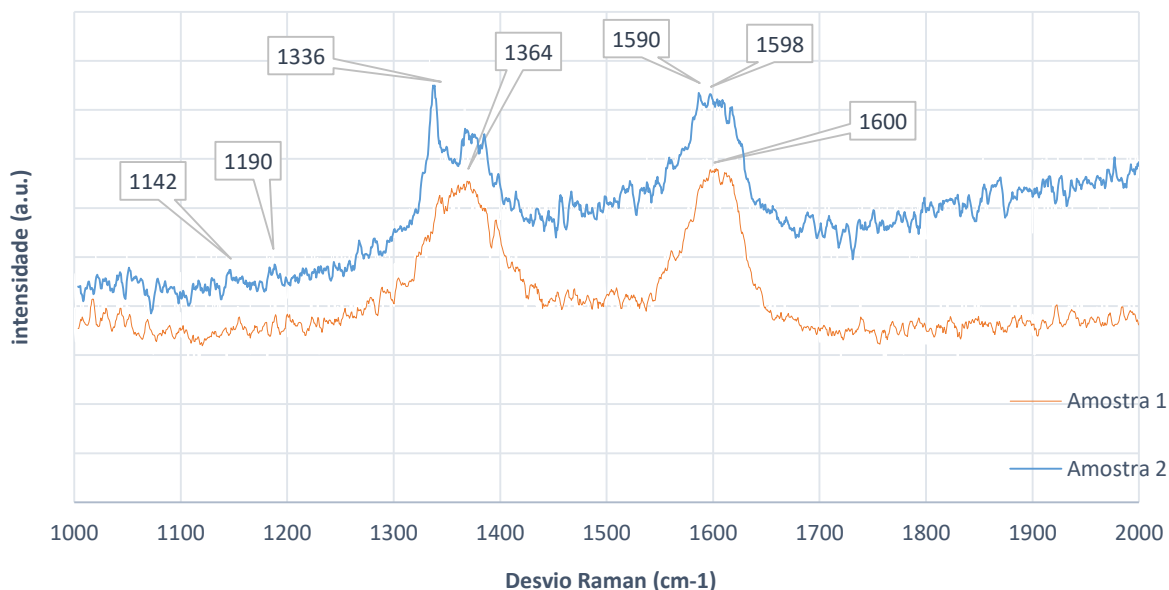


Figura 47 - Espectro de Raman das amostras da primeira deposição

Na Figura 47 é observado o espectro de *Raman* das amostras da primeira deposição efetuada. O gráfico em questão tem algumas características semelhantes aos gráficos relatados na literatura e atribuídos ao diamante nanocristalino e ambas as amostras têm conformidades na assinatura de *Raman*, uma vez que foram depositadas ao mesmo tempo e perante as mesmas condições.

As amostras exibem um pico a 1336 cm^{-1} , pico característico do diamante (podendo este variar entre os $1331\text{--}1336\text{ cm}^{-1}$). Na amostra 2 (azul) este é evidente, e apresenta-se como um pico forte e estreito. Já na amostra 1 (laranja) o mesmo também é visível, no entanto está camuflado pela presença do pico largo exibido em torno de 1364 cm^{-1} , associado ao carbono sp^2 (banda D $\approx 1350\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$). Este é um aspeto importante, visto que, em filmes nanocristalinos o pico característico do diamante diminui quando comparado ao mesmo observado em espectros de filmes microcristalinos, aumentando de intensidade o pico atribuído à banda D da grafite. Na amostra 2 (azul) o mesmo pico atribuído a esta banda também é evidente.

Não são tão claros os picos situados entre $1140\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$ atribuídos à presença de trans-poliacetileno, composto químico polimérico de dimensões nanométricas formado no contorno do grão, que são associados e observados em filmes de diamante nanocristalino. No entanto é notório um pico largo centrado a aproximadamente 1600 cm^{-1} associado ao carbono sp^2 , que está relacionado com a diminuição do tamanho do grão, onde o pico gráfico atribuído à banda G (1580 cm^{-1}) muda para próximo dos 1600 cm^{-1} . Este é mais um indicador da presença de um filme com pequeno tamanho de grão. ^[48,61,86,101-103]

Amostra Silício - Primeira Deposição

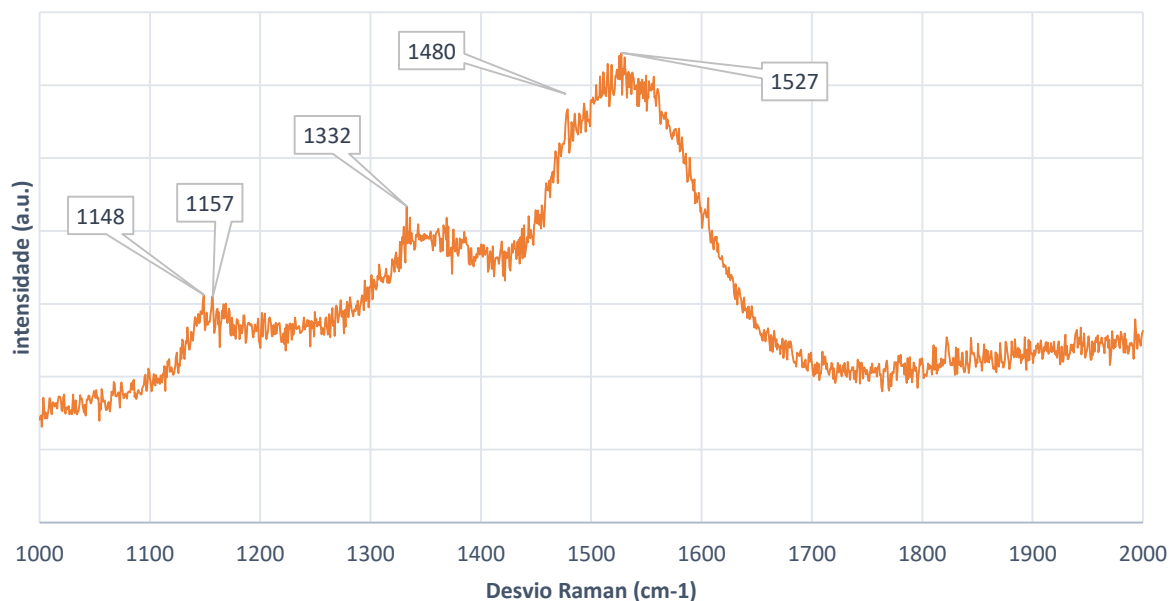


Figura 48 - Espectro de Raman da amostra de silício da primeira deposição

O espectro de *Raman* da amostra de Silício presente no reator aquando a deposição dos vedantes na primeira deposição é possível de analisar na Figura 48.

Observa-se um pequeno pico a 1332 cm^{-1} , porém com menor intensidade quando comparado ao mesmo pico presente em filmes microcristalinos. Esta ocorrência deve-se à introdução de Ar na mistura e, por conseguinte, a obtenção de um filme com menor tamanho de grão.

São visíveis ainda pequenos picos em torno de $1140\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$ e 1480 cm^{-1} , apesar destes não estarem totalmente manifestos e diferenciados dos restantes, sendo que ambos estão presentes nos espectros de *Raman* de filmes nanocristalinos.

Um ultimo pico é observado a aproximadamente 1527 cm^{-1} com uma grande largura a meia altura (carbono amorfo $\approx 1500\text{ cm}^{-1}$). [48,61,86,101-103]

Fazendo uma comparação entre o espectro da amostra de Silício e dos vedantes da primeira deposição (Figura 47) é possível examinar um espectro mais linear, com os diferentes picos bem definidos e em conformidade com os identificados na literatura para deposições de diamante nanocristalino, ficando evidente de que o Silício é um material mais favorável para o crescimento do diamante comparativamente ao WC-Co.

Segunda deposição

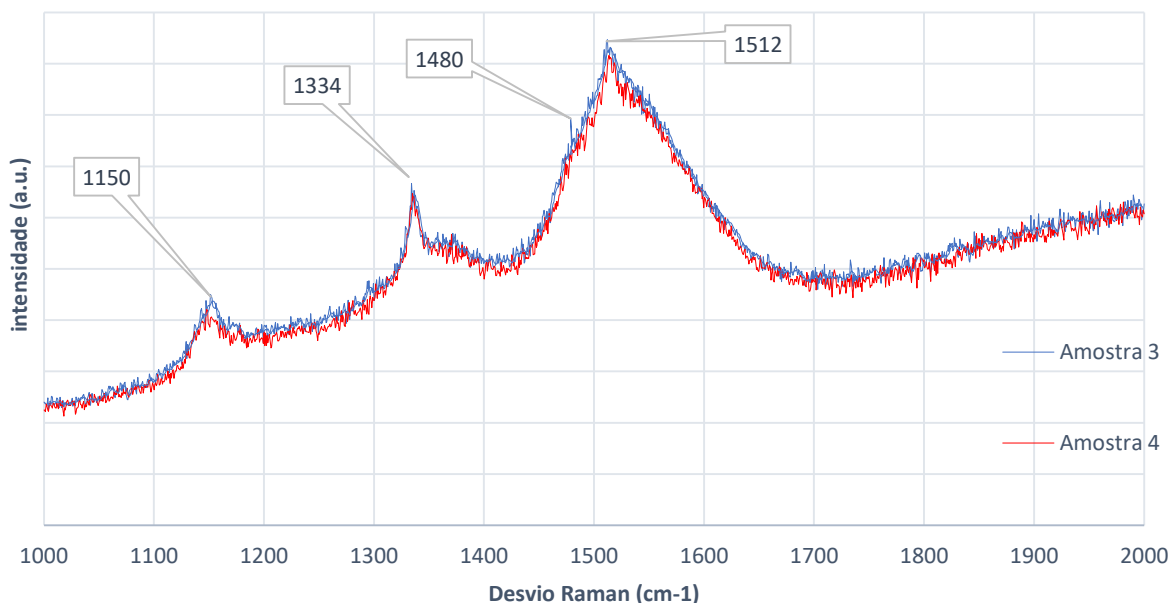


Figura 49 - Espectro de Raman das amostras da segunda deposição

Por fim, é analisado o espectro de *Raman* das amostras da segunda deposição, representados na Figura 49, sendo um espectro idêntico aos identificados na literatura atribuídos ao diamante nanocristalino. Os espectros dos vedantes são semelhantes em virtude da deposição de ambas as amostras ter ocorrido ao mesmo tempo e com as mesmas condições de deposição.

É evidente um pico a 1334 cm^{-1} , sendo este atribuído ao diamante, apresentando uma menor intensidade comparativamente ao pico situado no mesmo local e presente em filmes microcristalinos, isto porque, a introdução, em concentrações significativas, de Ar na mistura gasosa (o que sucedeu na segunda camada de diamante depositada), resulta numa menor intensidade da altura do pico característico do diamante. No entanto, constata-se um pequeno aumento da largura a meia altura. Este é um sinal da deposição de um filme com pequeno tamanho de grão.

É também visível a presença de um pico em torno de 1150 cm^{-1} e de 1480 cm^{-1} (não sendo este tão manifesto como o primeiro), que se devem à elevada força de dispersão das estruturas de carbono não diamante (grafite e DLC). Ambos os picos descritos anteriormente são atribuídos à presença de trans-poliacetileno situado nas fronteiras dos grãos de diamante, porém sempre foram aceites como indicadores da presença de filmes nanocristalinos.

O espectro é ainda composto por um pico a aproximadamente 1512 cm^{-1} com uma grande largura a meia altura, associado ao carbono sp^2 (carbono amorfo $\approx 1500\text{ cm}^{-1}$). [48,61,86,101-103]

Mediante o exposto anteriormente, todos os espectros têm semelhanças a espectros de filmes nanocristalinos encontrados na literatura, contudo, o que mais apresenta características similares é o espectro das amostras presentes no interior do reator na segunda deposição (Figura 49). Além disso, das imagens SEM analisadas anteriormente, aquelas que apresentam um filme de diamante de melhor qualidade foram as dos mesmos vedantes. Desta forma, essas serão as amostras utilizadas na bomba de água para a realização dos ensaios de desgaste.

3.7. Massa dos Vedantes Após Deposição

Por fim, e antes de iniciar os ensaios de desgaste dos vedantes, o valor da massa dos mesmos foi adquirido com auxílio a uma balança analítica, VWR LA 214i, observada na Figura 50. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Massa dos vedantes após deposição

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Massa (g)	37.853	37.891	37.922	37.872

Este passo é essencial para efetuar uma comparação dos valores da massa dos vedantes aqui obtidos com os resultados posteriores após efetuados os ensaios de desgaste na bomba. Com esta comparação é possível aferir à cerca do desgaste dos vedantes ou delaminação de material da sua superfície.



Figura 50 - Balança analítica VWR LA 214

4. Ensaios de Desgaste na Bomba e Caracterização dos Vedantes

Com o intuito de melhorar as características da face dos vedantes, aumentando a dureza e diminuindo o coeficiente de atrito, sendo a finalidade o incremento do desempenho e tempo de vida destes dispositivos, as suas superfícies foram depositadas com filmes de diamante através da técnica HFCVD. Como referenciado anteriormente, vários autores já estudaram e testaram a deposição de diamante na face dos vedantes, afim de compreender até que ponto é viável ou não efetuar este tipo de revestimento, sendo que, para o ensaio de desgaste dos vedantes a grande maioria utilizou um equipamento de simulação do comportamento destes em serviço. Na presente dissertação foi utilizada uma bomba de água, uma vez que esta permite testar os vedantes numa situação real de trabalho e num equipamento onde cerca de 90% dos vedantes são empregues. Apesar dos benefícios, a utilização de uma bomba não permite reter a totalidade dos parâmetros de trabalho dos empanques. Isto é, com a utilização de um equipamento de laboratório que reproduza o funcionamento habitual destes dispositivos, parâmetros como a carga normal e coeficiente de atrito são diretamente fornecidos pelo equipamento. Com o uso de uma bomba de água, estes não são facilmente obtidos, ficando a dissertação com menos informação a reter e a analisar. No entanto, o desgaste que possa ocorrer dos vedantes é proveniente de uma situação efetivamente real de trabalho.

Este capítulo destina-se à apresentação da bomba de água, montagem dos vedantes na mesma e condições de trabalho. Após os ensaios de desgaste realizados, os vedantes foram de novo examinados com auxílio a SEM e *Raman*, de modo a comparar aos resultados obtidos destes dois processos antes dos vedantes serem sujeitos ao seu ambiente de trabalho natural. A massa dos vedantes foi novamente medida, sendo este um parâmetro a acrescentar para a avaliação dos empanques.

4.1. Instalação dos Vedantes numa Bomba de Água

A bomba utilizada nos ensaios de desgaste foi uma *Ebara Pumps AGA 1.50M*, estando esta representada na Figura 51. Trata-se de uma bomba robusta e de boa qualidade, empregue sobretudo em fins domésticos que utilizem água límpida, como a irrigação de pequenos jardins ou lavagem de veículos ^[104].



Figura 51 - Bomba utilizada nos ensaios de desgaste dos vedantes

Antes de dar início aos ensaios de desgaste na bomba com os vedantes depositados com diamante instalados, esta foi desmontada para viabilizar a remoção dos vedantes originais e montagem dos novos. Na Figura 52 são apresentados os vedantes depositados com diamante utilizados na bomba de água.



Figura 52 - Vedantes depositados com diamante utilizados na bomba de água

É possível observar na Figura 53 o desenho técnico da vedação mecânica da bomba em questão e na Figura 54 a montagem efetiva dos vedantes na mesma e de toda a envolvente indispensável associada à vedação. Os empanques depositados, antes de instalados, passaram novamente por um processo de limpeza num banho de ultrassons durante 15 min., para eliminar qualquer tipo de resíduo presente na sua superfície que possa interferir no seu desempenho. Um novo vedante estático (O-ring), que promove a vedação entre ambas as partes da bomba, foi instalado devido à detioração evidente do vedante estático original, prevenindo a ocorrência de qualquer tipo de fuga pelos interstícios da bomba, que poderá induzir em erro quanto à fiabilidade dos vedantes.

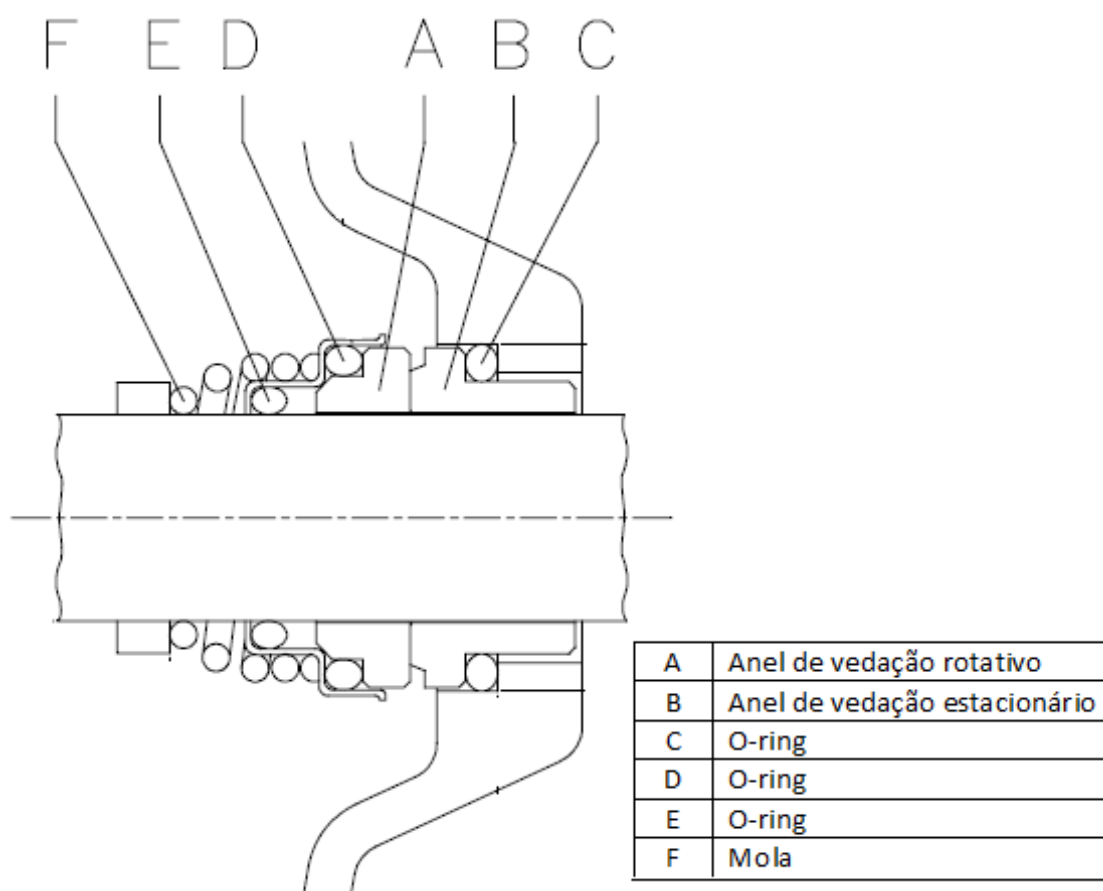


Figura 53 - Desenho técnico da vedação mecânica ^[104]



Figura 54 - Montagem dos vedantes depositados com diamante no veio e de toda a envolvente associada à vedação

Por fim, com os novos mecânicos instalados e toda a componente vedante inserida na bomba, deu-se início aos testes de desgaste. A bomba montada e em condições adequadas para os ensaios é observada na Figura 55.



Figura 55 - Bomba com os vedantes depositados instalados pronta para os ensaios de desgaste

A bomba foi utilizada na sucção de água de um poço para rega, com uma temperatura de trabalho na ordem dos 20°C à pressão atmosférica. Esta funcionou por um período de 5h, no entanto, para testar a montagem efetiva das componentes vedantes, a mesma já tinha estado em atividade cerca de 30 min. num circuito fechado, com o mesmo fluído e as mesmas condições de temperatura e pressão. A velocidade de rotação foi de 3000 rpm. o que se traduz numa distância de trabalho dos vedantes de cerca de 86 Km. Na Tabela 5 são descritos os parâmetros e os valores utilizados nos ensaios de desgaste.

Tabela 5 - Parâmetros dos ensaios de desgaste dos vedantes na bomba de água

Parâmetro	Valor
Fluído de trabalho	Água
Temperatura de trabalho	≈ 20°C
Pressão de trabalho	1 atm
Velocidade de rotação	3000 rpm
Tempo de trabalho	5 h
Distância de deslizamento dos vedantes	≈ 86 km

De salientar que no decorrer do trabalho, não ocorreu qualquer tipo de falha ou fuga de fluído para o exterior, apresentando os vedantes um bom desempenho. Com esta etapa finalizada, a bomba foi novamente aberta e os vedantes removidos para posterior caracterização. O aspeto superficial dos vedantes após realizado o ensaio de desgaste é observado na Figura 56.



Figura 56 - Aspeto dos vedantes após realização dos ensaios de desgaste na bomba

Um dos trabalhos futuros centra-se no aumento do tempo de funcionamento da bomba e na variação de diversas condições de funcionamento, como por exemplo, a temperatura de trabalho e as rotações por minuto. Também a utilização de outro fluído de trabalho na bomba será uma variável a analisar.

4.2. Caracterização dos Vedantes Após Serviço

Após realizados os ensaios de desgaste dos vedantes revestidos com diamante, estes foram analisados por SEM e *Raman* para tirar ilações sobre a sua competência. A massa dos vedantes voltou a ser adquirida, sendo mais um fator para tirar conclusões sobre a capacidade do revestimento. O ponto essencial a analisar é se ocorreu a delaminação do filme do empanque, uma vez que, garantir uma boa adesão do filme de diamante é um dos principais problemas em substratos de Carboneto de Tungsténio com Cobalto. O desgaste da superfície dos vedantes é outro aspeto a analisar, no entanto, espera-se que este não seja excessivo devido ao tempo reduzido de atividade da bomba. Se o filme continuar presente e em boas condições na superfície dos vedantes, pode-se afirmar que todo o procedimento experimental realizado foi bem efetuado para incrementar a adesão e a qualidade do filme, sendo um bom método para a deposição de diamante em vedantes mecânicos deste material.

Os vedantes, antes de submetidos às várias técnicas de análise foram, uma ultima vez limpos num banho de ultrassons com etanol durante 15 min. de forma a eliminar qualquer resíduo superficial que possa induzir em erro na sua avaliação. Saliente-se, de novo, que os vedantes utilizados nos ensaios foram os depositados na segunda deposição. A amostra³ foi utilizada na bomba como vedante estático e a amostra⁴ como vedante rotativo.

4.2.1. Análise por SEM

Os vedantes foram novamente examinados através de Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) a fim de estudar a morfologia da superfície e compará-la com as imagens obtidas dos mesmos antes de sujeitos aos ensaios de desgaste. O objetivo é observar se existem sinais de desgaste, tais como a deterioração do filme ou de certos grãos de diamante ou mesmo a delaminação total do filme. As imagens SEM exibidas de seguida foram obtidas com auxílio ao aparelho “*Vega 3 SEM*” da Tescan, situado no Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Na Figura 57 é representada a superfície dos dois vedantes sujeitos aos ensaio de desgaste na bomba com uma ampliação de 300x. Comparativamente à imagem da superfície dos mesmos (neste caso só a amostra³ – vedante estático) antes de realizado o ensaio, Figura 42, permanece a presença de um filme homogéneo, coalescente e de boa qualidade, sendo viável concluir que não ocorreu delaminação do revestimento. Além disso, com os grãos de tamanho reduzido observáveis na superfície, é possível conferir que o diamante nanocristalino, depositado na segunda camada, resistiu favoravelmente ao contacto entre os anéis, e que a camada microcristalina, depositada primeiramente, foi oportuna para uma boa adesão. Assim, afirma-se que a utilização de multicamadas é um método benéfico para ser empregue na deposição de diamante em vedantes mecânicos de WC-Co.

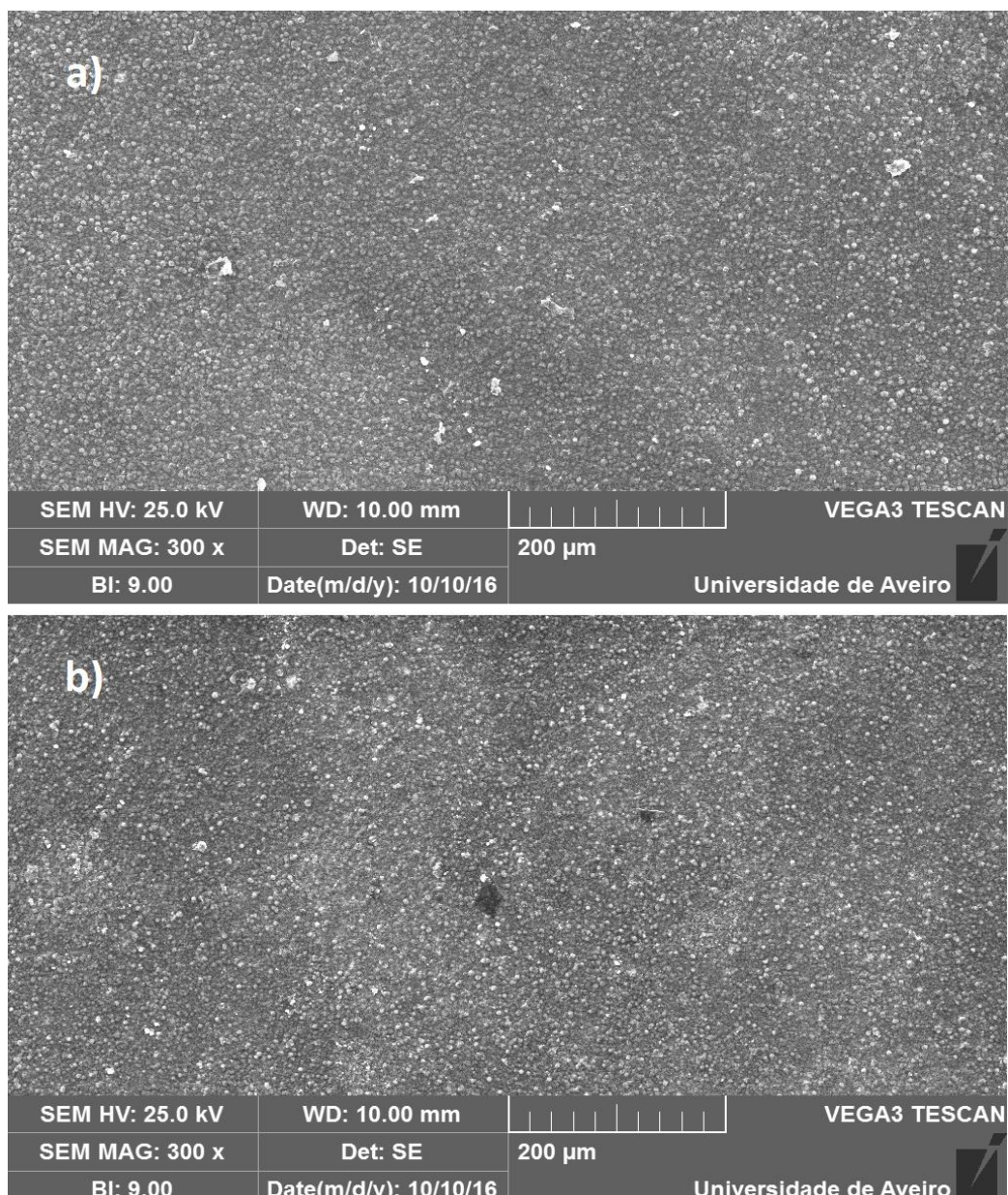


Figura 57 - Imagens SEM dos vedantes após serviço - a) vedante rotativo x300 b) vedante estático x300

Na Figura 58 são apresentadas duas ampliações, x1k e x8k, do vedantes estático e do vedante rotativo. Observa-se, tal como anteriormente, um filme uniforme e coalescente, sem ocorrer delaminação deste da amostra. Comparativamente às imagens da superfície dos mesmos vedantes anteriores ao ensaio, Figura 43, não são visíveis sinais de desgaste.

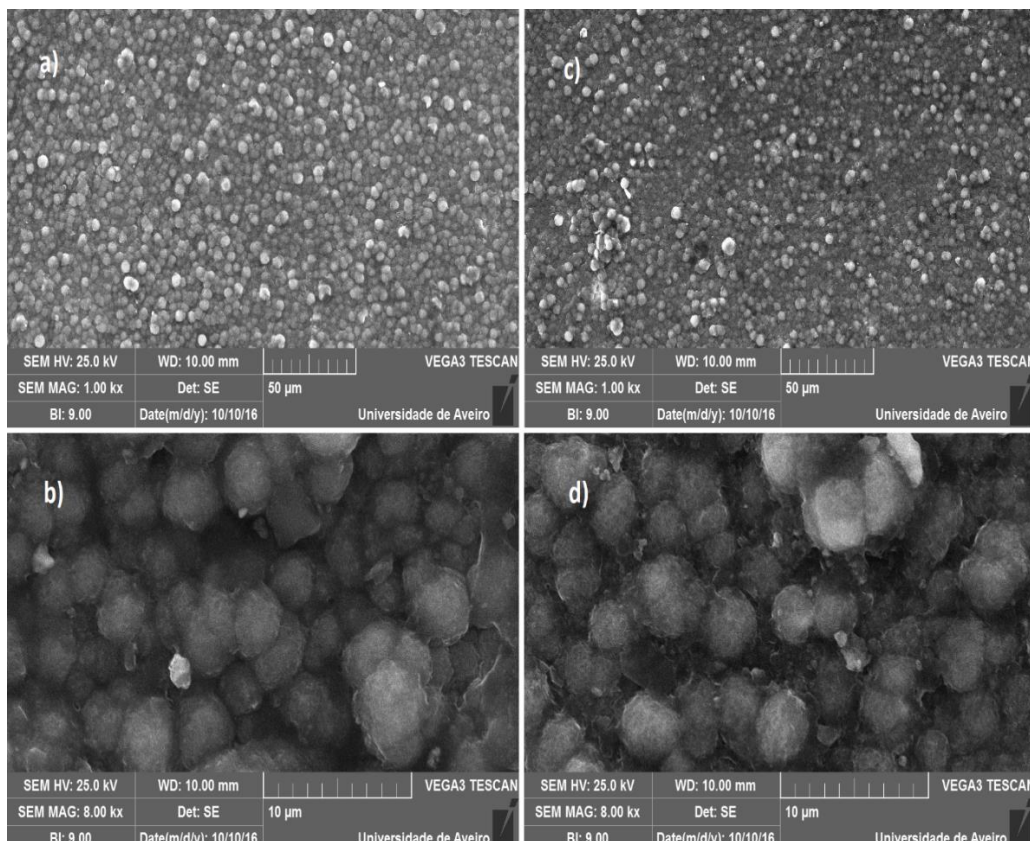


Figura 58 - Imagens SEM dos vedantes após serviço - a) vedante rotativo x1k b) vedante rotativo x8k c) vedante estático x1k d) vedante estático x8k

Na Figura 59 é possível observar, com uma ampliação de x1k, o filme de diamante depositado no bordo interior e no bordo superior do vedante. Tal como observado na Figura 44, continua aparente a breve mudança na morfologia do filme de um bordo para o outro. Nos dois os bordos são visíveis grãos de diamante, o que prova, novamente, que não ocorreu delaminação do filme em ambos os locais do vedante.

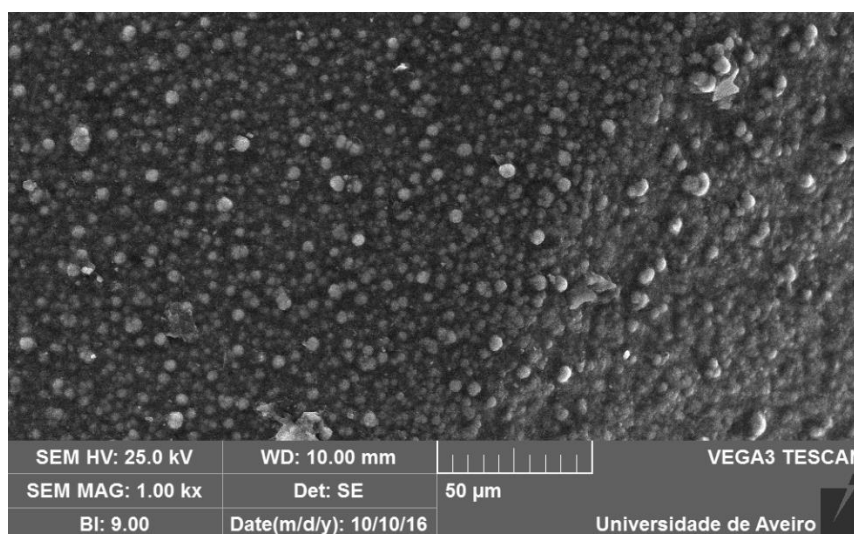


Figura 59 - Imagem SEM do vedante rotativo após serviço - transferência do bordo interior para o bordo superior x1k

Por fim, na Figura 60 são apresentadas imagens do bordo interior de ambos os vedantes com ampliações de x2k para o empanque rotativo e de x8k para o estático. Comparativamente a uma imagem similar, Figura 45, no entanto, obtida anteriormente aos ensaios de desgaste, não se encontram dissemelhanças significativas. As pequenas diferenças poderão dever-se ao facto da imagem SEM não ter sido adquirida precisamente no mesmo local, em consequência da clara dificuldade deste procedimento ser efetuado. É comprovado, de forma evidente, pela observação da imagem seguinte que não ocorreu delaminação do revestimento, sendo exibido um filme fechado, com cristais bem definidos e de tamanho reduzido, sem qualquer tipo de desgaste manifesto.

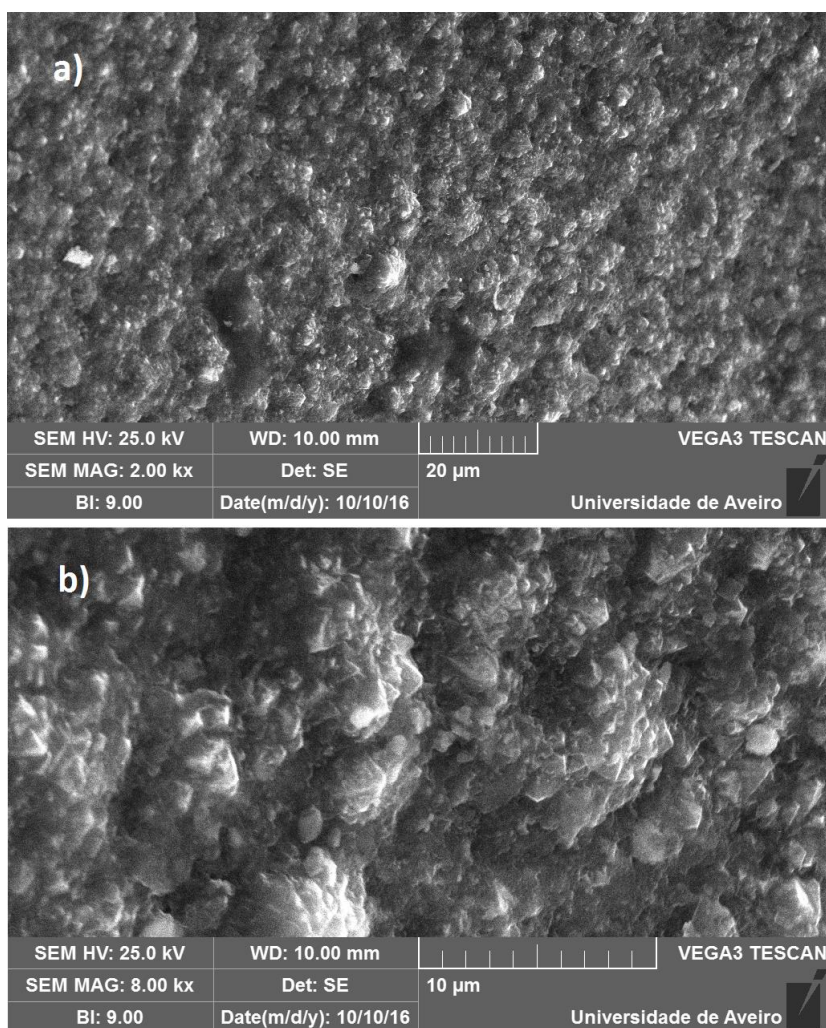


Figura 60 - Imagens SEM dos vedantes após serviço - bordo interior - a) vedante rotativo x2k b) vedante estático x8k

Após analisadas todas as imagens SEM, com diferentes ampliações, da superfície dos vedantes sujeitos a desgaste, pode-se aferir que não ocorreu a delaminação do filme da superfície das amostras, apresentando-se este de forma homogénea e coalescente tal como anteriormente aos ensaios, sem quaisquer sinais de desgaste aparentes.

4.2.2. Análise por Espectroscopia de Raman

Seguidamente os vedantes foram examinados através de Espectroscopia de Raman, sendo este método utilizado para complementar o anterior, e provar que, após realizados os ensaios de desgaste, o filme de diamante continua presente na superfície dos vedantes. Os espectros obtidos permitem, quando comparados com os adquiridos anteriormente, verificar se ocorreu alguma transformação do material na superfície dos vedantes. O espectro Raman representado de seguida (Figura 61) foi obtido com auxílio ao aparelho “Horiba Jobin Yvon 800HR”, situado no Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

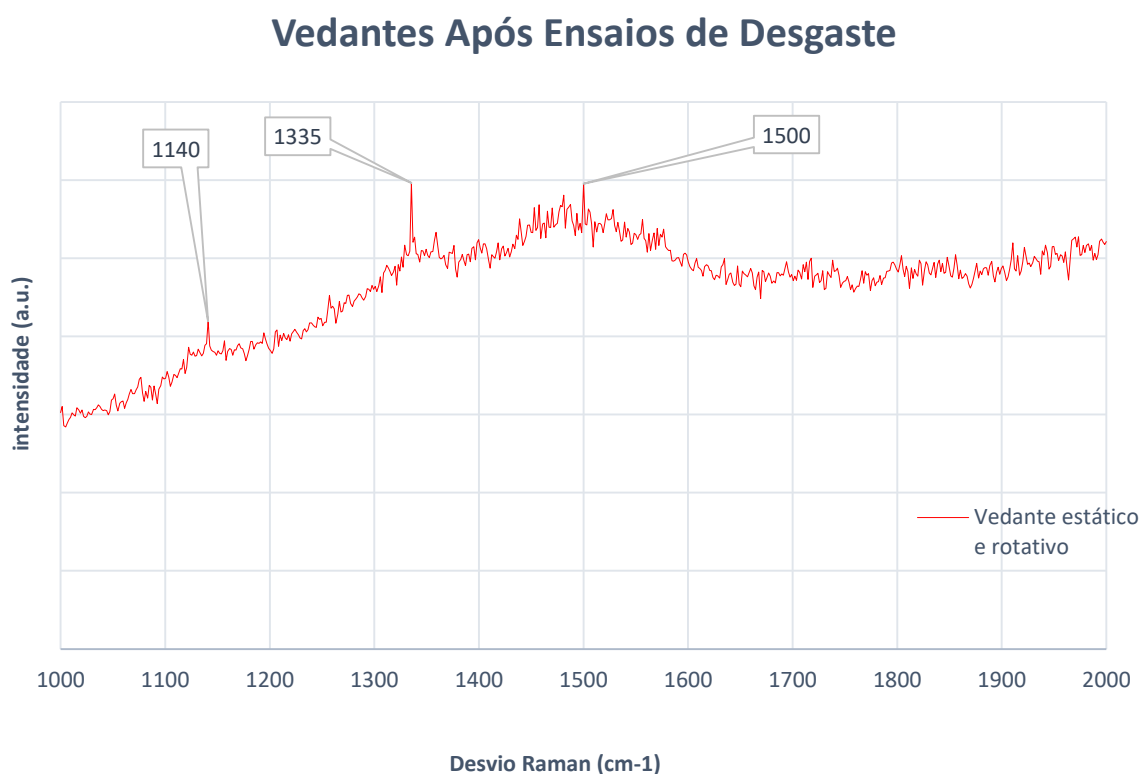


Figura 61 - Espectro de Raman dos vedantes sujeitos aos ensaios de desgaste

Apenas um espectro está presente na figura anterior, uma vez que o de ambas as amostras, eram deveras semelhantes. É evidente um pico a 1335 cm^{-1} atribuído ao diamante e um a 1500 cm^{-1} associado ao carbono amorfo. É ainda visível a presença de um pico em torno de 1140 cm^{-1} , pico aceite na literatura como indicador da presença de um filme nanocristalino ^[48,61,86,101-103]. Após uma análise breve do respetivo espectro, a conclusão que se pode retirar é, tal como já referido anteriormente, que o filme de diamante (nanocristalino) permanece depositado na superfície das amostras, não ocorrendo qualquer delaminação do mesmo.

Ao comparar este espectro com o observado antes dos vedantes serem sujeitos a ensaios de desgaste na bomba de água, Figura 49, são observadas semelhanças, principalmente no pico atribuído ao diamante e no pico aceite na literatura da presença de um filme nanocristalino. A principal diferença reside no pico observado a 1500 cm^{-1} (carbono sp^2) que no espectro anterior apresentava grande intensidade e largura a meia altura, não sendo agora totalmente evidente.

Dada a relativa conformidade entre os espectros dos vedantes antes e após sujeitos a ensaios de desgaste pode-se concluir que não ocorreu nenhuma transformação substancial da superfície do filme de diamante.

4.2.3. Massa dos Vedantes Após Ensaios de Desgaste na Bomba

Por fim, e para rematar a análise dos vedantes após serviço, a massa destes foi novamente pesada, sendo para este fim utilizado o mesmo equipamento empregue anteriormente, sendo os valores obtidos apresentados na Tabela 6, assim como a quantidade de material perdido.

Tabela 6 - Massa dos vedantes após ensaios de desgaste na bomba e perda de material

	Antes dos Ensaios	Após os Ensaios	Perda de Material
Amostra 3 (V. Estático)	37.922 g	37.921 g	0.001 g
Amostra 4 (V. Dinâmico)	37.872 g	37.869 g	0.003 g

Fazendo uma comparação com a massa dos vedantes antes de efetuados os ensaios de desgaste na bomba, verifica-se uma diferença mínima, o que permite conferir que não ocorreu a delaminação do filme da superfície dos empanques e que o desgaste superficial foi praticamente inexistente.

Mediante o exposto, após analisados os resultados provenientes das diferentes técnicas de caracterização, assim como a massa dos vedantes sujeitos aos ensaios de desgaste, pode-se aferir, nitidamente, que não ocorreu delaminação do filme de diamante da superfície dos vedantes nem são aparentes sinais de desgaste. Além disso, poucas diferenças são notadas na morfologia superficial destes dispositivos antes e após submetidos ao seu trabalho habitual numa bomba de água. Deste modo, pode-se considerar que os diferentes pré-tratamentos e condições de deposição, que têm influência direta na qualidade e adesão do filme, foram bem empregues e a utilização de multicamadas permitiu uma boa adesão do filme, sendo que, a camada superior depositada, NCD, proporcionou um bom desempenho dos vedantes. Consequentemente, todo o procedimento experimental empregue revelou-se um método eficaz para implementar revestimentos de diamante de qualidade neste tipo de dispositivos constituídos por Carboneto de Tungsténio com Cobalto.

5. Conclusões

O presente trabalho consistiu na deposição de filmes finos multicamada de diamante sobre vedantes mecânicos de Carboneto de Tungstênio com Cobalto através da técnica HFCVD e a realização de ensaios de desgaste nestes dispositivos. Para o teste dos vedantes, estes foram instalados numa bomba e laboraram na sucção de água de um poço para rega durante 5h, o que corresponde a uma distância de trabalho de cerca de 86Km.

Os objetivos principais centram-se na avaliação do filme depositado, a sua morfologia, qualidade e tamanho de grão, e do desgaste superficial dos vedantes após os ensaios na bomba (isto se o filme continuar presente na amostra). Além disso, será investigado o comportamento dos vedantes durante o seu tempo de trabalho, se ocorreram quaisquer tipos de falhas ou fuga de fluido para o exterior. Outro dos objetivos, dedica-se à avaliação da ocorrência ou não de delaminação do revestimento da superfície da amostra, uma vez que este acontecimento depende dos níveis de adesão do filme ao substrato, tratando-se a adesão de um dos aspetos mais importantes e fundamentais para conferir aos vedantes a capacidade de suportar as solicitações tribológicas e mecânicas a que estão sujeitos durante o seu funcionamento, sendo as características vantajosas do revestimento de diamante comprometidas por fracos níveis de adesão. Porém, uma das principais contrariedades nos filmes CVD, trata-se mesmo da obtenção de uma boa adesão, sendo este problema incrementado quando depositado diamante sobre substratos de WC-Co. Para a obtenção de uma boa adesão é importante controlar a rugosidade superficial, mas sobretudo, otimizar as condições de deposição e os diferentes tratamentos superficiais empregues, sendo mesmo este o aspeto que mais influencia a qualidade de adesão. Além desta melhoria, estes dois últimos elementos afetam ainda a morfologia e qualidade do diamante, sendo que, as condições de deposição empregues influenciam também o tamanho do grão de diamante depositado.

Para análise superficial dos filmes depositados sobre os vedantes, antes de submetidos aos ensaios de desgaste, foi utilizada a técnica SEM. As imagens obtidas deste método revelaram a presença de um filme homogéneo, coalescente (filme fechado) e de boa qualidade, com os grãos de diamante a apresentarem-se bem definidos e de tamanho reduzido, na ordem dos 100nm, provando a presença de um filme nanocristalino na camada mais superficial da amostra. Análises posteriores por *Raman*, demonstraram de igual forma a presença de diamante nanocristalino na superfície da amostra.

Após verificado um depósito de diamante de qualidade, os vedantes foram sujeitos aos ensaios de desgaste para averiguar o seu comportamento, verificando-se a não ocorrência de qualquer tipo de falha ou fuga de fluido, podendo-se concluir que estes apresentaram um bom desempenho. Tudo leva a crer que, com o aumento do tempo de trabalho, os vedantes continuaram a apresentar igual desempenho sem falhas assinaláveis e, uma eventual falha advém do desgaste normal dos filmes após trabalharem longas horas (e nunca da delaminação do filme da amostra). Parte daqui a primeira sugestão de um possível trabalho futuro, que se centra no aumento do tempo de atividade da bomba para averiguar o tempo útil de trabalho que os vedantes suportam sem a ocorrência de falhas.

Os métodos utilizados anteriormente aos ensaios de desgaste para avaliação do filme foram empregues novamente para analisar sinais de desgaste ou delaminação do filme dos vedantes, concluindo-se dos resultados alcançados que o filme continuou presente na superfície da amostra

(não ocorreu a delaminação deste), sem sinais de deterioração aparente e sem a ocorrência de nenhuma transformação substancial da superfície do filme, não se obtendo diferenças significativas entre os resultados obtidos anteriormente e posteriormente aos ensaios. Para completar estes métodos, a massa dos vedantes foi medida, tendo também sido efetuada esta medição posteriormente aos ensaios de desgaste, verificando-se uma diferença insignificante entre os valores de ambas as medições, o que permite corroborar com as conclusões retiradas das técnicas utilizadas anteriormente.

Mediante os resultados, afirma-se que todo o procedimento experimental realizado foi bem efetuado e permitiu a deposição de filmes com boa qualidade. Os diferentes pré-tratamentos empregues influenciaram de forma positiva na obtenção de uma boa adesão entre o filme e o substrato e na qualidade do diamante depositado, possibilitando a obtenção de uma superfície mais plana e homogênea e a incorporação de partículas de diamante na superfície da amostra importantes para proporcionar, de forma favorável, o crescimento do diamante. O tratamento químico utilizado permitiu, de igual forma, melhorar os níveis de adesão do filme em amostras de Carboneto de Tungstênio com Cobalto e o método e as condições de deposição utilizadas revelaram-se adequadas para a deposição de filmes de diamante sobre este tipo de substratos. A utilização de uma distância de 8mm entre os filamentos e o substrato demonstrou ser apropriada para manter a temperatura do substrato constante no decorrer do processo, sendo uma forma de ultrapassar a dificuldade suplementar da sua obtenção desta temperatura devido à falta de um controlo da temperatura dos filamentos no reator utilizado. Já a introdução de Ar em quantidades elevadas possibilitou a deposição de filmes com pequeno tamanho de grão e de boa qualidade. Ademais, as condições de deposição empregues foram eficazes para a deposição de filmes de diamante multicamada neste tipo de substrato. A adoção deste tipo de revestimento demonstrou ser útil e permitiu a retenção das melhores características de cada tipo de camada, sendo um método perspicaz para melhorar a adesão, mas ao mesmo tempo, possibilitar uma camada superficial suave (com reduzida rugosidade), característica importante para otimizar o desempenho dos vedantes. Assim, afirma-se que a utilização de multicamadas é um método benéfico para ser empregue na deposição de diamante em vedantes mecânicos de WC-Co. Parte deste fato a sugestão de outro trabalho futuro, que passa pela deposição de um maior número de camadas de diamante (MCD/NCD) na superfície dos vedantes para perceber de forma mais concreta os benefícios deste tipo de revestimentos. Sugere-se ainda a variação de diversas condições de funcionamento da bomba, como por exemplo, a temperatura de trabalho e as rotações por minuto, e a utilização de outro fluido de trabalho para analisar o comportamento dos vedantes revestidos com diamante sujeitos a outras circunstâncias.

Além de melhorias tanto no desempenho como no tempo de vida útil dos vedantes, com a deposição de diamante sobre estes dispositivos julga-se também ser possível o funcionamento a seco por períodos superiores, podendo recair deste aspeto um ultimo trabalho futuro, que se centraliza no ensaio de vedantes sem qualquer tipo de lubrificação, para analisar o tempo de vida destes dispositivos nestas condições.

Em síntese, afirma-se que todos os objetivos propostos inicialmente foram cumpridos com sucesso, sendo todo o processo utilizado um método a seguir para a deposição de diamante em vedantes mecânicos de WC-Co, possibilitando a deposição de um filme de qualidade e um bom desempenho, sem falhas assinaláveis ou fugas de fluido para o exterior quando sujeitos ao seu trabalho habitual, sem aparência posterior de qualquer sinal de desgaste ou delaminação do filme.

Referências

1. Kelly PJ, Arnell RD, Hudson MD, Wilson AEJ, Jones G. Enhanced mechanical seal performance through CVD diamond. *Vacuum*. 2001; 61: p. 61 - 74.
2. Santos JA, Ruch VF, Grácio J. Mechanical Properties of Nanocrystalline Diamond Coating on WC Substrate With Different Interlayers. *Universal Journal of Mechanical Sciences and Technology*. 2014.
3. Brown M. *Seals and Sealing Handbook*. 4th ed.: Elsevier Advanced Technology; 1995.
4. Camargo SS, Gomes JR, Carrapichano JM, Silva RF, Achete CA. Silicon-incorporated diamond-like coatings for Si₃N₄ mechanical seals. *Thin Solid Films*. 2005; 482: p. 221-225.
5. Rodrigues AJ. Estudo das causas de falhas em selos mecânicos de bombas centrífugas para circulação de óleo térmico. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá; 2012.
6. Grundfos. *Mechanical shaft seals for pumps*. 2009.
7. Jones GA. On the tribological behaviour of mechanical seal face materials in dry line contact Part II. Bulk ceramics, diamond and diamond-like carbon films. *Wear*. 2004; 256: p. 433-455.
8. Hollman P, Björkman H, Alahelisten A, Hogmark S. Diamond coatings applied to mechanical face seals. *Surface and Coatings Technology*. 1998; 105: p. 169-174.
9. Santos JA, Neto VF, Ruch D, Grácio J. Nanocrystalline diamond coatings for mechanical seals applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2012; 12: p. 6835-6839.
10. May PW. Diamond thin films: a 21st-century material. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2000; 358: p. 473-495.
11. Lee ST, Lin Z, Jiang X. CVD Diamond Films: Nucleation and Growth. *Materials Science and Engineering*. 1999; 25: p. 123-154.
12. Spitsyn BV, Bouilov LL, Alexenko AE. Origin, state of the art and some prospects of the diamond CVD. *Brazilian Journal of Physics*. 2000; 30: p. 471-481.
13. Tjong SC, Chen H. Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2004; 45: p. 1-88.
14. Matsumoto S, Sato Y, Kamo M, Setaka N. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1982; 21: p. 183.
15. Chen N, Pu L, Sun F, He P, Zhu Q, Ren J. Tribological behavior of HFCVD multilayer diamond film on silicon carbide. *Surface and Coatings Technology*. 2015; 272: p. 66-71.

16. Chen N, Sun F. Friction and wear performances of hot filament chemical vapor deposition multilayer diamond films coated on silicon carbide under water lubrication. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Sci.)*. 2013; 18: p. 237-242.
17. Luo J, Ying X, Wang P, Chen L. Growth and Optical Properties of Nanocrystalline/Microcrystalline Diamond Multilayer Films. *Journal of the Korean Physical Society*. 2005; 45: p. 224-228.
18. West C, Netzel J. Diamond - its effect on the seal industry. *World Pumps*. 2008; 2008: p. 50-52.
19. MECHANICAL SEALS | EKK TECHNOLOGIES | EAGLE INDUSTRY CO.,LTD. [Online]. [cited 2016 Janeiro 6. Available from: <http://www.ekkeagle.com/en/technology/mechanical/>.
20. Lymer A. Mechanical Seals. *Tribology*. 1973; 6: p. 57-61.
21. Engqvist H, Botton GA, Ederyd S, Phaneuf M, Fondelius J, Axén N. Wear phenomena on WC-based face seal rings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2000; 18: p. 39-46.
22. Carbeto de Tungsténio. [Online].; 2016. Available from: https://pt.wikipedia.org/wiki/Carbeto_de_tungst%C3%AAnio.
23. Óxido de Alumínio. [Online].; 2016. Available from: https://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_alum%C3%ADnio.
24. Carbeto de Silício. [Online].; 2016. Available from: https://pt.wikipedia.org/wiki/Carbeto_de_sil%C3%ADcio [Accessed 2 Jun. 2016].
25. Tomé MA, Fernandes AJS, Oliveira FJ, Silva RF, Carrapichano JM. High performance sealing with CVD diamond self-mated rings. *Diamond and Related Materials*. 2005; 14: p. 617-621.
26. Radi PA, Santos LV, Bonetti LF, Trava-Airoldi VJ. *Tribologia , Conceitos E Aplicações*. 2007.
27. Brauer HP. Diamonds are forever for sealing solutions. *World Pumps*. 2013; 2013: p. 20-23.
28. ULTRASEAL SELOS MECÂNICOS | O QUE É SELO MECÂNICO? [Online]. [cited 2016 Janeiro 15. Available from: <http://www.ultraseal.com.br/noticias/o-que-e-selo-mecanico/>.
29. Back To Basics: Mechanical Seals for Water and Wastewater Pumps. [Online]. [cited 2016 Fevereiro 15. Available from: <http://www.waterworld.com/articles/print/volume-27/issue-7/departments/pump-tips-techniques/back-to-basics-mechanical-seals-for-water-and-wastewater-pumps.html>.
30. Pierson HP. *Handbook of Chemical Vapor Deposition - Principles, technology and applications*. 2nd ed. : Noyes Publications; 1999.
31. Uma Química Irresistível: Grafite e Diamante. [Online]. [cited 2016 Fevereiro 2. Available from: <http://umaquimicairresistivel.blogspot.pt/2011/01/grafite-e-diamante.html>.

32. Gracio JJ, Fan QH, Madaleno JC. Diamond growth by chemical vapour deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010; 43.
33. Matéria T. Grafite. [Online].; 2016. Available from: <http://www.todamateria.com.br/grafite/>.
34. Santos JA, Neto VF, Ruch D, Grácio J. The deposition of nanocrystalline diamond by HFCVD in different materials. *Journal of Nano Research*. 2012; 18-19: p. 227-234.
35. Regel LL, Wilcox WR. Diamond film deposition by chemical vapor transport. *Acta Astronautica*. 2001; 48: p. 129-144.
36. Moro JR, Nascente PAP, Trava-Airoldi VJ, Corat EJ, Alves AR, Amorim A. Crescimentos sucessivos de filmes de diamante cvd em grandes áreas. *Revista Brasileira de Aplicação de Vácuo*. 2007; 26: p. 83-87.
37. Erdemir A, Donnet C. Tribology of Diamond, Diamond-Like Carbon, and Related Films - Chapter 24. 2001.
38. Spear KE, Dismukes JP. *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. John Wiley & Sons; 1994.
39. Prelas MA, Popovici G, Bigelow LK. *Handbook of industrial diamonds and diamond films*. CRC Press; 1998.
40. Eversole W. US Patents 3030187 and 3030188 (application in 1959)..
41. Lee ST, Lin ZD, Jiang X. CVD diamond films: nucleation and growth. *Materials Science & Engineering*. 1999; 25: p. 123-154.
42. CVD-Grown Synthetic Diamonds, Part 1: History. [Online]. [cited 2016 Fevereiro 19]. Available from: <http://www.gia.edu/news-research-CVD-grown-part1>.
43. Barros RCM, Ribeiro MC, An-Sumodjo PT, Julião MSS, Serrano SHP, Ferreira NG. Boron-doped CVD diamond films. Part I. History, production and characterization. *Quimica Nova*. 2005; 28: p. 317-325.
44. Thin Films. [Online]. [cited 2016 Fevereiro 26. Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Thin_film.
45. Filme Fino. [Online]. [cited 2016 Fevereiro 26. Available from: https://pt.wikipedia.org/wiki/Filme_fino.
46. Fuentes-Fernandez EMA, Alcantar-Peña JJ, Lee G, Boulom A, Phan H, Smith B, et al. Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via hot filament chemical vapor deposition for Scaling to large area applications. *Thin Solid Films*. 2016; 603: p. 62-68.

47. Liu H, Dandy DS. Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages. Elsevier; 1995.
48. Feng J, Li S, Luo H, Wei Q, Wang B, Li J, et al. Preparation and characterization of ultrananocrystalline diamond films in films in H₂/Ar/CH₄ gas mixtures system with novel filament structure. Journal of Central South University of Technology. 2015; 22: p. 4097–4104.
49. Processes for Diamond CVD. [Online]. Available from: http://is.muni.cz/th/12190/prif_d/3718688/04_Theory_02.pdf.
50. Neto MA, Silva EL, Fernandes AJS, Oliveira FJ, Silva RF. Deposition of alpha-WC/a-C nanocomposite thin films by hot-filament CVD. Surface and Coatings Technology. 2000; 206: p. 103–106.
51. Haubner R, Lux B. Diamond growth by hot-filament chemical vapor deposition: state of the art. Diamond and Related Materials. 1993; 2: p. 1277-1294.
52. Baik Y, Eun KY. Shape changes during growth of diamond particles and films synthesized from CH₄-H₂-(O₂) by tungsten-filament chemical vapour deposition. Surface and Coatings Technology. 1991; 47: p. 445-552.
53. Erdemir A, Fenske GR, Krauss AR, Gruen DM, McCauley T, Csencsits RT. Tribological properties of nanocrystalline diamond films. Surface and Coatings Technology. 1999; 120-121: p. 565–572.
54. Amaral M, Fernandes AJS, Vila M, Oliveira FJ, Silva RF. Growth rate improvements in the hot-filament CVD deposition of nanocrystalline diamond. Diamond and Related Materials. 2006; 15: p. 1822-1827.
55. May PW, Smith JA, Mankelevich YA. Deposition of NCD films using hot filament CVD and Ar/CH₄/H₂ gas mixtures. Diamond and Related Materials. 2006; 15: p. 345-352.
56. Gruen DM. Nanocrystalline Diamond Films. Annual Review of Materials Science. 1999; 29: p. 211-259.
57. Krauss AR, Auciello O, Gruen DM, Jayatissa A, Sumant A, Tucek J, et al. Ultrananocrystalline thin films for MEMS and moving mechanical assembly devices. Diamond and Related Materials. 2001; 10: p. 1952-1961.
58. Hayward IP. Friction and wear properties of diamonds and diamond coatings. Surface and Coatings Technology. 1991; 49: p. 554-559.
59. Gangopadhyay AK, Tamor MA. Friction and wear behavior of diamond films against steel and ceramics. Wear. 1993; 169: p. 221-229.
60. Vila M, Amaral M, Oliveira FJ, Silva RF, Fernandes AJS, Soares MR. Residual stress minimum in nanocrystalline diamond films. Applied Physics Letters. 2006; 89.

61. Liang X, Wang L, Zhu H, Yang D. Effect of pressure on nanocrystalline diamond films deposition by hot filament CVD technique from CH₄/H₂ gas mixture. *Surface and Coatings Technology*. 2007; 202: p. 261-267.
62. Yang WB, Lü FX, Cao ZX. Growth of nanocrystalline diamond protective coatings on quartz glass. *Journal of Applied Physics*. 2002; 91.
63. Mubarak F, Carrapichano JM, Almeida FA, Fernandes AJS, Silva RF. Enhanced sealing performance with CVD nanocrystalline diamond films in self-mated mechanical seals. *Diamond and Related Materials*. 2008; 17: p. 1132-1136.
64. Kovalchenko AM, Elam JW, Erdemir A, Carlisle JA, Auciello O, Libera JA, et al. Development of ultrananocrystalline diamond (UNCD) coatings for multipurpose mechanical pump seals. *Wear*. 2011; 270: p. 325-331.
65. Bull SJ, Matthews A. Diamond for wear and corrosion applications. *Diamond and Related Materials*. 1992; 1: p. 1049-1064.
66. Silva VA, Fernandes AJ, Costa FM, Silva RF. Deposição direta de diamante CVD em compósitos cerâmicos Si₃N₄/SiC. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*. 2000; 19: p. 27-32.
67. Cabral G, Madaleno JC, Titus E, Ali N, Grácio J. Diamond chemical vapour deposition on seeded cemented tungsten carbide substrates. *Thin Solid Films*. 2006; 515: p. 158-163.
68. Fujiy OK, Trava-Airoidi VJ, Corat EJ, Ferreira MJ, Amorim A, Moro JR. Growth rate of the CVD diamond films on molybdenum surfaces. *Revista Escola de Minas*. 2007; 60: p. 227-231.
69. Belmonte M, Fernandes AJS, Costa FM, Oliveira FJ, Silva RF. Adhesion behaviour assesment on diamond coated silicon nitride by acoustic emission. *Diamond and Related Materials*. 2003; 12: p. 733-737.
70. Tatsch PJ. Deposição de filmes finos. *Oficina de Microeletrônica*. 2000;: p. 1-22.
71. Nakamura Y, Sakagami S, Amamoto Y, Watanabe Y. Measurement of internal stresses in CVD diamond films. *Thin Solid Films*. 1997; 308-309: p. 249-253.
72. Dandy DS, Coltrin ME. *Diamond Thin Films Handbook*.
73. Ihara M, Komiyama H, Okubo T. Correlation between nucleation site density and residual diamond dust density in diamond film deposition. *Applied Physics Letters*. 1994; 65: p. 1192-1194.
74. Cappelli E, Esposito L, Pinzari F, Mattei G, Orlando S. Diamond nucleation and adhesion on sintered nitride ceramics. *Diamond and Related Materials*. 2002; 11: p. 1731-1746.

75. Schwarz S, Rosiwal SM, Frank M, Breidt D, Singer RF. Dependence of the growth rate, quality, and morphology of diamond coatings on the pressure during the CVD-process in an industrial hot-filament plant. *Diamond and Related Materials*. 2002; 11: p. 589–595.
76. Brünsteiner R, Haubner R, Lux B. Hot-filament chemical vapour deposition of diamond on SiAlON at pressures up to 500 Torr. *Diamond and Related Materials*. 1993; 2: p. 1263-1270.
77. Song GH, Yoon JH, Kim HS, Sun C, Huang RF, Wen LS. Influence of hot filaments arranging on substrate temperature during HFCVD of diamond films. *Materials Letters*. 2002; 56: p. 832-837.
78. Cabral G. Development and application of Diamond coatings onto cutting tools to machine EDM electrodes for mould industry. Universidade de Aveiro; 2006.
79. Santos JA, Ranjbar S, Neto VF, Ruch D, Grácio J. Tuning the conditions for the deposition of nanocrystalline diamond by hot filament chemical vapour deposition. *Journal Nanosci Nanotechnol*. 2012; 12: p. 6822-6827.
80. Zhang GF, Buck V. Lower filament temperature limit of diamond growth in a hot-filament CVD system. *Surface and Coatings Technology*. 2002; 160: p. 14-19.
81. Donnelly CM, Al-Jibouri A, McCullough RW, Geddes J. Twin atom source reactor for studies of diamond film growth. *Diamond and Related Materials*. 1996; 5: p. 281–285.
82. Angus JC, Will HA, Stanko WS. Growth of diamond seed crystals by vapor deposition. *Journal Application Physics*. 1968; 39: p. 2915-2922.
83. Ali N, Fan QH, Kousar Y, Ahmed W, Grácio J. Implementation of the time-modulated process to produce diamond films using microwave-plasma and hot-filament CVD systems. *Vacuum*. 2003; 71: p. 445-450.
84. Hyer RC, Green M, Mishra KK, Sharma SC. Nucleation and growth of diamond in hot filament assisted chemical vapour deposition. *Journal of Materials Science Letters*. 1991; 10: p. 515–518.
85. Brazolin H, Azevedo AF, Ferreira NG. Obtenção e caracterização de filmes nanocristalinos de diamante - CVD. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*. 2006; 25: p. 161-166.
86. Lin T, Yu GY, Wee ATS, Shen ZX, Loh KP. Compositional mapping of the argon–methane–hydrogen system for polycrystalline to nanocrystalline diamond film growth in a hot-filament chemical vapor deposition system. *Applied Physics Letters*. 2000; 77: p. 2692-2694.
87. Han Y, Kim Y, Lee J. Effects of argon and oxygen addition to the CH₄-H₂ feed gas on diamond synthesis by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. 1997; 310: p. 39-46.

88. Zhang YF, Zhang F, Gao QJ, Yu DP, Pend XF, Lin ZD. Synthesis of Nano-Crystalline Diamond Film in Hot Filament Chemical Vapour Deposition by Adding Ar. Chinese Physics Letters. 2001;; p. 286-288.
89. Shih HC, Sung CP, Fan WL, Hsu WT. Growth and morphological changes of chemically vapour deposited diamond in the presence of argon. Thin Solid Films. 1993; 232: p. 41-46.
90. Mallik AK, Bysakh S, Bhar R, Rotter SZ, Mendes JC. Effect of Seed Size, Suspension Recycling and Substrate Pre-Treatment on the CVD Growth of Diamond Coatings. Open Journal of Applied Sciences. 2015; 5: p. 747-763.
91. Metal Duro. [Online]. [cited 2016 Maio 10. Available from: https://pt.wikipedia.org/wiki/Metal_duro .
92. Torres CS, Schaeffer L. Sinterização de WC-Co com atmosfera de argônio preparado em moinho atritor. 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2008.
93. Polini R, Delogu M, Marcheselli G. Adherent diamond coatings on cemented tungsten carbide substrates with new Fe/Ni/Co binder phase. Thin Solid Films. 2006; 494: p. 133-140.
94. Isozaki T, Saito Y, Masuda A, Fukumoto K, Chosa M, Ito T, et al. Improvement on adhesion strength of diamond film on cemented carbide by heated intermediate layer. Diamond and Related Materials. 1992; 2: p. 1146-1159.
95. Manaud JP, Poulan A, Gomez S, Petitcorps YL. A comparative study of CrN, ZrN, NbN and TaN layers as cobalt diffusion barriers for CVD diamond deposition on WC-Co tools. Surface and Coatings Technology. 2007; 202: p. 222-231.
96. Davis RF. Diamond films and coatings. Development, properties and applications. 1992;; p. 6-15.
97. Schrader B. Infrared and Raman spectroscopy : methods and applications; 2007.
98. Sails SR, Gardiner DJ, Bowden M, Savage J, Rodway D. Diamond and Related Materials; 1996.
99. Técnicas M. Rugosidade de superfícies. [Online]. [cited 2016 Abril 4. Available from: <http://www.mspsc.eng.br/tecdiv/rugosid110.shtml> .
100. Santos J. Projeto do reator HFCVD com sistema de controlo integrado. Universidade de Aveiro; 2007.
101. Kuzmany H, Pfeiffer R, Salk N, Günther B. The mystery of the 1140 cm⁻¹ Raman line in nanocrystalline diamond films. Carbon. 2004; 42: p. 911-917.

102. Kromka A, Breza J, Kadlečková M, Janík J, Balton F. Identification of carbon phases and analysis of diamond/substrate interfaces by Raman spectroscopy. *Carbon*. 2005; 43: p. 425-429.
103. Cebik J, McDonough JK, Peerally F, Neitzel I, Gogotsi Y, Osswald S. Raman spectroscopy study of the nanodiamond-to-carbon onion transformation. *Nanotechnology*. 2013; 24: p. 1-10.
104. Ebara AGA 150 M Self Priming Jet Pump-Ebara Pumps. [Online]. [cited 2016 Maio 31]. Available from: <http://www.ebara-pumps-online.com/acatalog/Ebara-Pumps-AGA-1.50M-195.html#SID=147>.